

N° d'enregistrement

au C.N.R.S.

A.O. 5201

Article principal
recouvrant en partie

la T H E S E présentée
pour l'obtention

du grade de DOCTEUR ES SCIENCES

A l'UNIVERSITE DE PARIS VI

par Jean DUCOM

Sujet de la thèse: ETUDES PHYSICOCIMIQUES SUR LA STRUCTURE
DES ORGANOMAGNESIENS SOLVATES.

Soutenue le 20 Janvier 1971

devant la Commission d'examen composée de:

MM. H. NORMANT

Président

A. KIRRMANN

J.J. DELPUECH

Examineurs

M. JULIA

Membre invité

N° 592. — Études physicochimiques des organomagnésiens.

II. — Équilibre de Schlenk dans l'HMPT,

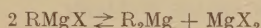
par Jean DUCOM (*).

(Laboratoire de chimie de l'École Normale Supérieure,
Laboratoire de réactions sélectives, associé au CNRS, 24, rue Lhomond, Paris, 5^e.)
(Manuscrit reçu le 8.4.71.)

Dans l'HMPT, la vitesse de rupture de la liaison C — Mg est beaucoup plus faible que dans tous les solvants étudiés jusqu'à présent. On peut donc observer par résonance magnétique nucléaire des signaux correspondant aux diverses espèces présentes en solution. On montre ainsi, en réalisant des mélanges RMgX-R₂Mg, que l'équilibre de SCHLENK est entièrement déplacé vers la forme mixte, tout au moins en ce qui concerne les dérivés aliphatiques saturés.

Dans un premier mémoire (1), nous avons mis en évidence une ionisation parfois importante des organomagnésiens dans l'hexaméthylphosphotriamide (HMPT). Nous allons maintenant aborder le problème de l'équilibre de SCHLENK, toujours dans le même solvant.

C'est en 1929 (2), que SCHLENK et SCHLENK mirent en évidence l'équilibre qui porte actuellement leur nom :



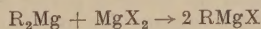
Mais pendant de nombreuses années, il fut impossible de préciser la position de cet équilibre.

Ceci se comprend aisément, maintenant que l'on sait que le passage de la forme mixte à la forme symétrique est très rapide (3). En conséquence l'équilibre ne peut être étudié par aucune méthode chimique consistant à faire réagir un seul des constituants sur un réactif bien choisi dans le but d'effectuer ainsi un dosage. SCHLENK, lui-même fut le premier à appliquer une technique de ce genre (4), mais les résultats obtenus ne peuvent être exacts. Il en est de même pour tous les travaux ultérieurs fondés sur le même principe, nous ne les envisagerons donc pas.

Pour obtenir une valeur correcte de la constante de cet équilibre, il est nécessaire d'adopter une méthode physique. Mais, même ainsi, le problème n'est pas simple, car il est souvent impossible de distinguer le dérivé mixte du dérivé symétrique correspondant (5, 6, 7).

SALINGER et MOSHER furent les premiers à obtenir un résultat satisfaisant; ils purent doser, dans le THF, le composé mixte et le symétrique, en étudiant la fréquence infrarouge de la liaison C — Mg (8).

Puis SMITH et BECKER (3, 9) obtinrent de très bonnes valeurs de constante d'équilibre en mesurant la chaleur dégagée par la réaction :



pour des proportions différentes de ces deux constituants.

La troisième méthode utilisée fut la RMN : en jouant sur le fait que les déplacements chimiques sont beaucoup plus importants dans le cas du fluor que dans celui du proton, EVANS a pu distinguer C₆F₅MgBr et (C₆F₅)₂Mg (10). Il a ensuite étendu sa méthode à d'autres radicaux fluorés et même à certains composés aryliques (11). D'autre part, pendant que nous achevions ce travail, ASHBY (12) a réussi à séparer à basse température les signaux du diméthylmagnésium de ceux du bromure de méthylmagnésium, et ce en solution dans l'éther.

D'autres déterminations de la position de l'équilibre de SCHLENK ont été effectuées, sans véritable mesure de la

constante d'équilibre, soit par étude cinétique (13), soit par comparaison de la solubilité des divers constituants (14, 15, 16).

Les résultats obtenus peuvent être résumés de la façon suivante : tout d'abord la position de l'équilibre de SCHLENK dépend fortement du radical organique. En appelant β le rapport

$$\beta = \frac{2 [\text{R}_2\text{Mg}]}{[\text{RMgX}]}$$

on trouve que dans l'éther

- $\beta = 1$ pour C₆F₅MgBr,
- $\beta < \text{mes.}$ pour EtMgBr.

Si maintenant on ne s'intéresse qu'aux organomagnésiens aliphatiques, seuls composés que nous étudierons,

- dans l'éther éthylique et la triéthylamine l'équilibre est pratiquement entièrement déplacé vers la forme mixte;
- dans le THF, le magnésium est distribué de façon statistique entre les divers constituants ($\beta = 1$).

L'évolution en fonction de la basicité du solvant n'est donc pas simple et il est impossible de prévoir quelle sera la situation dans l'HMPT.

Méthode utilisée.

La méthode utilisée a été la résonance magnétique nucléaire. Pour que l'équilibre de SCHLENK puisse être aisément étudié au moyen de cette technique, il est nécessaire que 2 conditions soient remplies :

- l'écart de déplacement chimique entre le dérivé mixte et le symétrique doit être suffisamment grand;
- la rupture de la liaison C — Mg doit être lente à l'échelle de temps de la RMN.

Dans le cas des organomagnésiens aliphatiques, ces conditions ne sont généralement pas réunies (6, 7, 17). On peut toutefois espérer qu'elles le seront, si l'on utilise comme agent solvant l'HMPT, solvant beaucoup plus basique (18, 19) que tous ceux employés jusqu'à présent.

Tous les spectres ont été enregistrés sans ajouter de TMS, ni en référence interne, ni en référence externe, ceci afin d'éviter au maximum tout risque d'altération de nos produits. Dans le cas où l'on utilise un radical éthyle, on caractérise les déplacements chimiques par le déplacement chimique interne :

$$\Delta = \Delta(\text{CH}_3) - \Delta(\text{CH}_2) \quad (\text{exprimé en Hertz})$$

(*) Ce travail est extrait de la thèse d'état de J. DUCOM (A.O. 5201).

Dans le cas où l'on s'intéresse aux dérivés méthylés, on se contente d'étudier la forme du signal, sans essayer de repérer sa position.

Résultats.

Étude dans l'HMPT pur.

Dans l'HMPT pur le chlorure d'éthylmagnésium, le bromure d'éthylmagnésium et le diéthylmagnésium possèdent des spectres simples du type A_2X_3 . On n'observe aucun dédoublement du signal en ce qui concerne les dérivés mixtes.

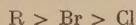
Le tableau I indique les déplacements chimiques internes de chaque composé et montre le peu d'influence de la concentration.

TABLEAU I

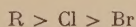
(*c* est exprimé en mole par kg de solution, Δ en Hertz).

Produit	<i>c</i>	Δ
Et ₂ Mg	0,4	128,3
	0,1	128,2
EtMgCl	0,6	121,5
	0,15	121,5
EtMgBr	0,1	118,0

La différence de déplacement chimique interne entre mixte et symétrique est de l'ordre d'une dizaine d'Hertz, donc très sensible, mais c'est pour le bromure que la valeur de Δ est la plus faible. Or, à priori, on aurait pu s'attendre à ce que les déplacements chimiques soient des fonctions décroissantes de l'électronégativité :



Ce résultat est probablement dû au fait que les bromures sont beaucoup plus ionisés que les chlorures (1) ce qui doit bien entraîner l'ordre



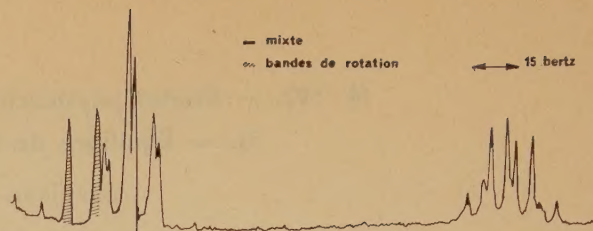
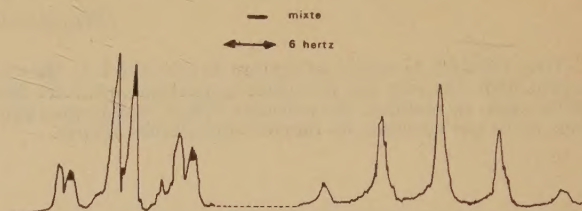
Le fait que les signaux des dérivés mixtes ne sont pas dédoublés peut s'expliquer de deux façons :

- ou l'équilibre de SCHLENK est déplacé vers la forme mixte, d'une façon quasi-totale,
- ou il y a échange rapide entre les deux formes possibles.

Afin de trancher entre ces deux possibilités, nous avons réalisé des mélanges de magnésiens mixtes et symétriques, mélanges caractérisés par le paramètre β défini plus haut. Les figures 1 et 2 montrent les résultats obtenus respectivement avec le chlorure et avec le bromure d'éthylmagnésium. Aussi bien les méthylènes que les méthyles sont dédoublés, ce qui veut dire que l'équilibre de SCHLENK est complètement déplacé vers la forme mixte. On retrouve d'ailleurs bien les déplacements chimiques des divers constituants.

Le rapport β peut être obtenu par mesure directe sur les spectres (β_s), mais aussi par dosage (β_d). En effet

$$\beta_d = \frac{Mg_b - Mg_s}{Mg_s}$$

Fig. 1. — EtMgCl + Et₂Mg dans HMPT, $\beta = 1,23$.Fig. 2. — EtMgBr + Et₂Mg dans HMPT, $\beta = 1,07$.

Mg_b : concentration en magnésium basique,
 Mg_s : concentration en magnésium salin.
 Or, on voit sur le tableau II que les deux déterminations sont en très bon accord, ce qui est une confirmation du résultat que nous venons d'obtenir.

TABLEAU II

Produit	Mg_b	Mg_s	β_d	β_s
EtMgCl + Et ₂ Mg	0,680	0,390	0,75	0,78
	0,595	0,262	1,27	1,18
	0,563	0,320	0,76	0,74
EtMgBr + Et ₂ Mg	0,348	0,168	1,07	1,07
	0,345	0,116	1,97	2,00
	0,346	0,225	0,54	0,59

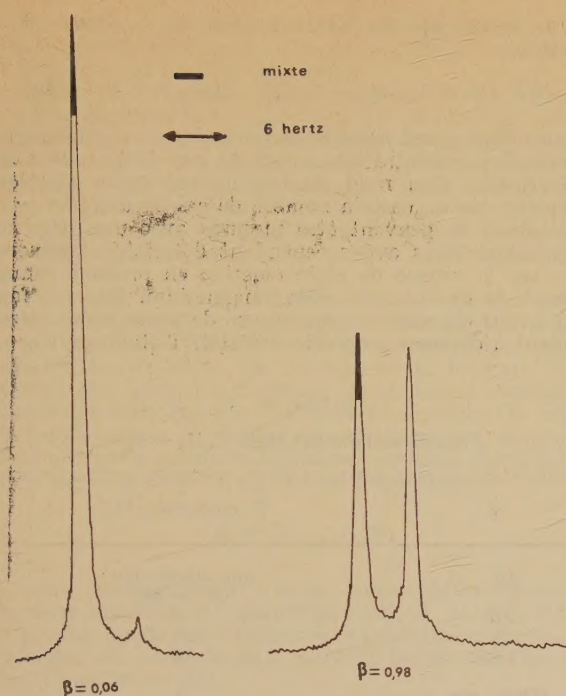
On peut donc conclure qu'à l'échelle de temps de la RMN les réactions d'équilibre de SCHLENK sont lentes dans l'HMPT (durée de vie des différentes espèces > 1 s), tout au moins dans le cas d'un magnésien d'éthyle. Ce résultat est valable à la température ordinaire aussi bien qu'à une température plus élevée. En effet, un chauffage aux environs de 80 °C, maximum que peuvent supporter les produits, n'entraîne aucune modification du spectre.

Comme cela est visible sur les figures 1 et 2, il est impossible d'utiliser l'intégration pour obtenir la valeur de β_s , lorsque le magnésien est formé à partir du radical éthyle. On est donc amené à mesurer les hauteurs de pics, ce qui est assez imprécis. D'autre part, il est difficile, avec des spectres A_2X_3 de détecter de faibles quantités de l'un des constituants et donc de connaître les limites de la méthode. Ces divers inconvénients ne se rencontrent pas avec les dérivés de méthyle que nous allons étudier maintenant.

Comme on pouvait s'y attendre à la suite de l'étude précédente, les composés CH_3MgCl , CH_3MgBr et $(CH_3)_2Mg$ ne donnent qu'un seul signal en RMN, dans la région située à champ plus fort que le TMS. En opérant des mélanges mixtes-symétriques, on obtient les résultats indiqués sur les figures 3 et 4.

Ces spectres mettent bien en évidence la sensibilité de la méthode. Il est certain que la présence de 5 % de forme symétrique serait facilement détectée dans la forme mixte. L'équilibre de SCHLENK est donc pratiquement entièrement déplacé vers la forme $RMgX$. Signalons que si les largeurs de raie de $(CH_3)_2Mg$ et de CH_3MgCl sont très voisines, celle



Fig. 3. — MeMgCl + Me₂Mg dans HMPT.

de symétrique, on obtient, contrairement à ce qui se passait dans le cas de l'éthyle, un élargissement des raies. La coalescence est réalisée vers 75 °C avec le chlorure et vers 79 °C avec le bromure ($Mg_b = 0,42$, $Mg_s = 0,21$); comme l'écart initial entre mixte et symétrique est légèrement plus grand dans le cas du bromure que dans celui du chlorure, on peut conclure que les vitesses d'échange sont très voisines pour ces deux composés.

TABLEAU III

Produit	Mg_b	Mg_s	β_d	β_s
MeMgCl + Me ₂ Mg	0,700	0,250	1,78	1,80
	0,570	0,320	0,78	0,83
	0,597	0,295	1,02	0,96
	0,504	0,227	1,22	1,25
MeMgBr + Me ₂ Mg	0,473	0,210	1,26	1,24
	0,267	0,180	0,48	0,48
	0,560	0,180	2,10	1,90

Signalons enfin qu'un mélange de MeMgCl et de MeMgBr ne donne lieu qu'à un seul signal; la liaison Mg — X est donc beaucoup plus facilement rompue que la liaison Mg — C.

Étude dans le benzène.

Dans l'HMPT pur, il n'est pas possible de réaliser des solutions pour lesquelles le rapport γ du nombre de moles de solvant au nombre de moles d'organomagnésien soit faible (< 3 ou 4 par exemple). Pour pouvoir malgré tout étudier cette situation, nous avons été amené à préparer nos réactifs dans un solvant inerte, c'est-à-dire ne solvant pas l'organomagnésien. Pratiquement nous avons utilisé le benzène ou le toluène, afin d'avoir une solubilité convenable et des spectres lisibles.

Lorsque nous parlerons de « solutions dans le benzène », nous serons toujours en présence du système suivant :

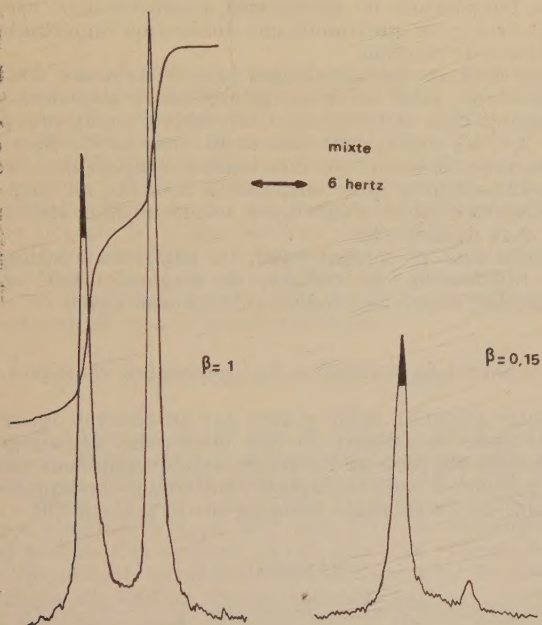
organomagnésien + agent solvant + benzène

En effet les organomagnésiens étudiés ne sont pas solubles dans le benzène en l'absence d'agent solvant.

Position de l'équilibre de Schlenk.

A ce point de vue les résultats dans le benzène et dans l'HMPT sont très semblables : les organomagnésiens mixtes fournissent un signal non dédoublé, et on observe bien 2 types de signaux dans les mélanges mixte-symétrique, ceci à condition que la valeur du rapport γ soit suffisante (fig. 5 et 6). Le tableau IV indique les résultats obtenus pour un certain nombre d'organomagnésiens dans des conditions variées. Notons que, dans ce tableau, figure l'iode de méthylmagnésium. Les magnésiens iodés sont insolubles dans l'HMPT, mais ils peuvent être préparés, solvatés par de l'HMPT, en solution dans le benzène. Cependant les produits obtenus sont instables et tendent à laisser déposer de l'iode de magnésium.

Une nouvelle fois l'accord entre les valeurs de β obtenues par dosage et celles déterminées par RMN se révèle excellent. L'équilibre de SCHLENK est toujours entièrement déplacé vers la forme mixte.

Fig. 4. — MeMgBr + Me₂Mg dans HMPT.

de CH₃MgBr est nettement plus importante, ce qui explique les hauteurs de pic différentes pour $\beta = 1$. L'explication de cette différence peut résider dans l'ionisation du dérivé bromé.

Comme dans le cas des composés éthylés, nous avons comparé, pour divers mélanges, les valeurs obtenues par dosage et par RMN (tableau III).

En ce qui concerne l'influence de la température, il y a une nette différence entre les dérivés de méthyle et ceux d'éthyle. En effet, par chauffage d'un mélange de mixte et

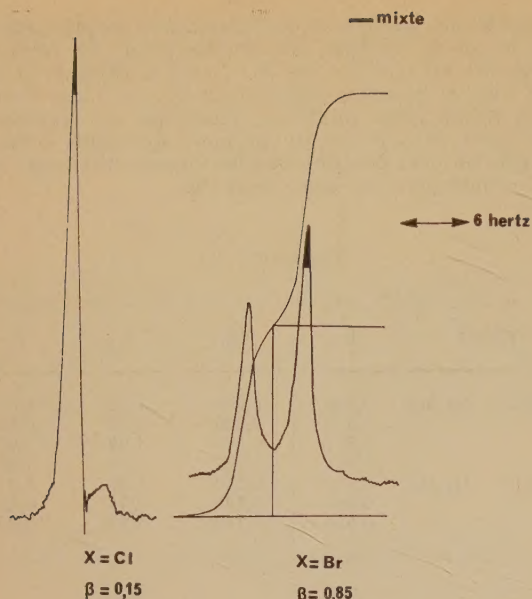
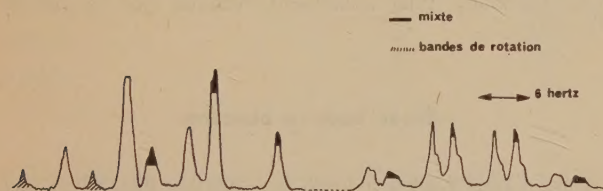
Fig. 5. — MeMgX + Me₂Mg, γ HMPT dans le benzène.Fig. 6. — EtMgBr + Et₂Mg, γ HMPT dans le benzène; $\beta = 1$

TABLEAU IV

Produit	Mgs	Mgb	γ	β_s	β_d
MeMgBr + Me ₂ Mg	0,380	0,200	2,8	0,90	0,86
	0,688	0,542	3,7	0,27	0,24
	0,675	0,280	4,0	1,41	1,49
	0,675	0,260	5,2	1,60	1,75
MeMgI + Me ₂ Mg	0,960	0,533	3,25	0,80	0,79 (*)
	0,590	0,240	6	1,45	1,30
	0,75	0,21	4,6	2,57	2,60
MeMgCl + Me ₂ Mg	0,467	0,40	4,5	0,17	0,14
	0,64	0,34	3,5	0,88	0,98
	0,70	0,25	3,2	1,80	1,85
EtMgBr + Et ₂ Mg	0,57	0,285	2,9	1,00	1,00
	0,53	0,38	2,6	0,39	0,35
EtMgCl + Et ₂ Mg	0,606	0,35	2,45	0,73	0,76
	0,71	0,30	2,5	1,37	1,33
	0,647	0,32	3,3	1,02	0,95

(*) Mesure effectuée à — 8 °C.

Influence du rapport γ sur la vitesse de la réaction d'échange.

Tout d'abord quel que soit l'organomagnésien étudié, il est impossible de distinguer le dérivé mixte du symétrique si la valeur de γ est inférieure à 2.

Une deuxième constatation s'impose, la vitesse de la réaction



dépend d'un grand nombre de paramètres : organomagnésien étudié, concentration, valeur de γ et de β et, bien sûr, température. Ceci rend impossible une étude cinétique complète, car un certain nombre de ces paramètres (γ en particulier) ne peuvent être mesurés avec une précision convenable. Nous avons cependant déterminé l'influence de γ sur la vitesse de cette réaction en prenant comme exemple le bromure de méthylmagnésium. Pour ce faire nous avons cherché la température de coalescence correspondant à diverses proportions d'HMPT (tableau V).

TABLEAU V

Fraction molaire CH₃MgBr/C₆H₆ = 0,04.

γ	T coalescence (°C)
1,8	non observable (< — 10)
2,5	3
3,4	25
3,85	35
HMPT pur	75

La température de coalescence augmente donc rapidement avec γ , ce qui traduit une diminution importante de la vitesse de réaction.

Les résultats sont analogues avec le bromure d'éthylmagnésium, mais les températures de coalescence sont beaucoup plus élevées; dans les mêmes conditions pour $\gamma = 2,9$, les méthylènes coalescent vers 45 °C. Bien que les mesures ne soient pas directement comparables, l'écart est suffisant pour que l'on puisse à nouveau affirmer que les dérivés d'éthyle s'échangent beaucoup plus lentement que ceux de méthyle.

Enfin dans ce solvant aussi, les halogènes s'échangent très rapidement: un mélange de magnésien iodé et de magnésien chloré ne conduit qu'à un seul signal.

Influence du benzène sur les déplacements chimiques.

Notre attention a été attirée par un résultat apparemment assez surprenant. Si l'on mesure les déplacements chimiques des protons des divers organomagnésiens mixtes par rapport à ceux du dérivé symétrique correspondant, on obtient les résultats indiqués sur le tableau VI.

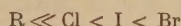
TABLEAU VI

Produit	HMPT pur	Benzène			
MeMgCl.....	— 5	— 3,3			
MeMgBr.....	— 6,7	+ 5,5			
MeMgI.....		+ 3,3			
		CH ₂	CH ₃	CH ₂	CH ₃
EtMgCl.....	— 7,6		+ 2,1	+ 3,6	+ 12
EtMgCl.....	— 5,2		+ 1,8	— 3,4	+ 5,2

(Ces valeurs ne peuvent être qu'approximatives car elles dépendent légèrement des concentrations, mais l'ordre de grandeur est toujours le même.)

Quand on remplace comme solvant l'HMPT par le benzène, on observe un glissement des spectres les uns par rapport aux autres. Les organomagnésiens mixtes subissent un déplacement vers les champs forts plus important que celui des symétriques; ce déplacement est tellement fort dans le cas des bromures et des iodures que les protons liés au carbone voisin du magnésium sortent à champ plus fort que leurs correspondants dans le symétrique (fig. 5 et 6).

Il est bien connu que l'utilisation du benzène comme solvant entraîne d'importants glissements vers les champs forts. Une étude effectuée sur divers composés organométalliques de l'étain, du silicium et du mercure (20) a montré que pour des composés de structure analogue le glissement était fonction du moment dipolaire du soluté. On retrouve bien ce résultat en admettant que, dans notre cas, l'ordre des moments dipolaires croissants des composés $R-Mg-A$ ($A = R, Cl, Br$) est le suivant :

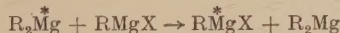


A notre connaissance il n'existe pas de détermination de moment dipolaire d'organomagnésien; il est très difficile de prévoir quelle sera l'influence des substituants, car cette influence est profondément modifiée lorsqu'on passe d'un métal à un autre (21).

Discussion.

Pour que les formes mixtes et symétriques d'un organomagnésien puissent être distinguées en RMN, il faut que la différence de déplacement chimique entre ces deux espèces soit suffisante, mais il faut également que la liaison $C-Mg$ ne soit pas facilement rompue. Comme nous l'avions prévu, l'emploi de l'HMPT nous a permis de remplir ces deux conditions. Dans le cas du bromure d'éthylmagnésium, pour obtenir le même résultat dans l'éther, il a fallu travailler à 100 MHz, au-dessous de $-80^\circ C$ (12), l'effet du changement de solvant est donc très important.

Il est actuellement impossible d'indiquer avec précision le mécanisme de la réaction d'échange :



Toutefois, comme d'une part le solvant utilisé est assez basique, d'autre part la vitesse d'échange est plus faible dans le cas d'un dérivé d'éthyle que dans celui d'un dérivé de méthyle, on peut penser (22) que l'on est en présence d'une réaction de type SE_2 dont l'état de transition est plus proche d'un système ouvert que d'un système fermé. Un mécanisme identique a été proposé pour la réaction analogue des dérivés mercuriques (23, 24).

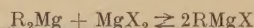
Un certain nombre de conséquences vont découler de la relative stabilité de la liaison $C-Mg$ dans l'HMPT. Nous en signalerons deux :

— Lorsqu'on mélange du diméthylmagnésium et du diphenylmagnésium, on observe 2 signaux dans la région des méthyles : l'un correspond à $(CH_3)_2Mg$, l'autre à $CH_3-Mg-C_6H_5$. HOUSE, pour obtenir ce résultat, avait dû utiliser la tétraméthyléthylènediamine et opérer à basse température (17).

— Lorsqu'on ajoute un alcool à une solution de diméthylmagnésium dans l'HMPT, on observe, dès la température ordinaire, un ensemble complexe de signaux dans la région des méthyles, ce qui ouvre des possibilités d'étude des alcoolates de magnésium.

Nous avons montré que dans notre cas, comme dans celui des dérivés aryliques perfluorés (9), l'échange des halogènes était toujours extrêmement rapide; ce phénomène est connu depuis longtemps en ce qui concerne les dérivés mercuriques (25) : la rupture $C-Hg$ est très lente alors que la vitesse de rupture $Hg-X$ ne peut être mesurée. Dans notre cas, cet échange rapide entre halogènes est bien compréhensible, puisque l'ionisation est souvent loin d'être négligeable.

Si les divers échanges observés au sein de la solution organomagnésienne sont facilement interprétés, par contre l'influence du solvant et du métal sur la position de l'équilibre de SCHLENK reste difficilement explicable. A notre connaissance, aussi bien dans le cas du béryllium (26) que dans celui du zinc (27, 28), du cadmium (29) ou du mercure (30), l'équilibre est toujours entièrement déplacé vers la forme mixte. En ce qui concerne les organomagnésiens, on peut regrouper de façon schématique la plupart des résultats déjà obtenus, avec les dérivés bromés par exemple. Le tableau VII indique les valeurs trouvées pour la constante de l'équilibre :



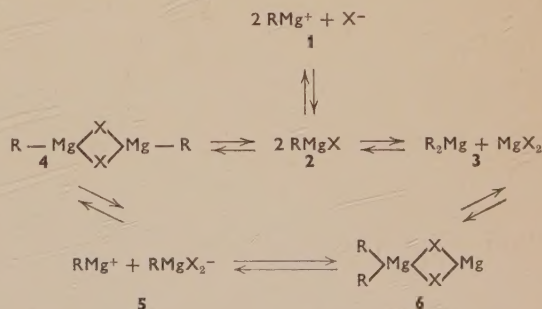
TABEAU VII

EOMB éthoxy-1 méthyl-2 butane, TEED tétraéthyléthylène-diamine $X = Br$.

Solvant	R = Me ou Et	R = C_6F_5
EOMB.....	> mes	
Et ₂ O	> mes	4
THF	5	2
Et ₃ N, TEED, HMPT	> mes	

La constante de SCHLENK n'est donc pas une fonction monotone de la basicité. Il semble exister une basicité optimum pour laquelle l'équilibre correspond à une quantité non négligeable de forme symétrique. Une basicité optimum avait déjà été mise en évidence lors de l'étude des problèmes de solubilité (31), mais dans l'état actuel de nos connaissances, il nous est impossible de donner une explication satisfaisante de ce phénomène.

Afin de résumer les résultats que nous venons de développer ainsi que ceux du premier mémoire (1), nous pouvons reprendre le schéma proposé par WAKEFIELD (32) pour traduire d'une manière tout à fait générale la structure d'un organomagnésien, compte non tenu du solvant.



Notre conclusion sera que, dans l'HMPT, seules les formes 1 et 2 peuvent prendre une certaine importance.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Réactifs.

Pour la majorité des produits, les méthodes de préparation, de purification et de dosage ont déjà été indiquées dans le premier mémoire (1). En ce qui concerne les nouveaux réactifs :

— Le benzène (Prolabo, qualité « cryoscopie » ou « spectrométrie ») a été redistillé avant emploi, sur sodium sous atmosphère inerte.

— Les halogénures gazeux à la température ordinaire (chlorure et bromure de méthyle) nécessitent un traitement spécial. Le produit commercial est recueilli et séché dans un ballon refroidi contenant de l'anhydride phosphorique. L'halogénure est ensuite distillé et le distillat est condensé dans l'éther anhydre à 0 °C. Les organomagnésiens sont préparés de façon classique.

— Les organomagnésiens sont obtenus en solution dans le benzène en opérant comme indiqué dans le premier mémoire, mais en effectuant la redissolution avec du benzène.

Spectres RMN.

Les tubes RMN ont toujours été remplis en boîte à gants. Les spectres ont été enregistrés sur Jéol JNMC 60 H. Afin d'obtenir une meilleure précision, l'appareil a été utilisé en stabilisation, soit sur le signal du benzène, soit sur le premier pic de l'HMPT (selon le solvant employé).

BIBLIOGRAPHIE.

- (1) J. DUCOM et B. DENISE, *J. organometal. Chem.*, 1971, **26**, 305.
- (2) W. SCHLENK et W. SCHLENK, *Ber.*, 1929, **62**, 920.
- (3) M. B. SMITH et W. E. BECKER, *Tetrahedron*, 1966, **22**, 3027.
- (4) W. SCHLENK, *Ber.*, 1931, **64**, 734.
- (5) J. JULLIEN et A. PAILLOUS, *Bull. Soc. chim.*, 1965, p. 2236.
- (6) D. F. EVANS et J. P. MAHER, *J. chem. Soc.*, 1962, p. 5125,

- (7) H. ROOS et W. ZEIL, *Ber. bunsenges. physik. Chem.*, 1963, **67**, 28.
- (8) R. M. SALINGER et H. S. MOSHER, *J. amer. chem. Soc.*, 1964, **86**, 1782.
- (9) M. B. SMITH et W. E. BECKER, *Tetrahedron*, 1967, **23**, 4215.
- (10) D. F. EVANS et F. FAZAKERLEY, *Chem. Comm.*, 1968, p. 974.
- (11) D. F. EVANS et M. S. KHAN, *J. chem. Soc.*, 1967, A, p. 1643.
- (12) E. C. ASHBY, G. PARRIS et F. WALKER, *Chem. Comm.*, 1969, p. 1464.
- (13) T. HOLM, *Acta chem. scand.*, 1969, **23**, 579.
- (14) E. C. ASHBY et F. W. WALKER, *J. org. Chem.*, 1968, **33**, 3821.
- (15) P. VINK, C. BLOMBERG, A. D. VREUGDENHIL et F. BICKELHAUPT, *J. organometal. Chem.*, 1968, **15**, 273.
- (16) D. F. EVANS et M. S. KHAN, *J. chem. Soc. (A)*, 1967, p. 1648.
- (17) H. O. HOUSE, R. A. LATHAM et G. WHITESIDES, *J. org. Chem.*, 1967, **32**, 2481.
- (18) T. CUVIGNY et H. NORMANT, *Bull. Soc. chim.*, 1964, p. 2000.
- (19) G. J. MARTIN et M. L. MARTIN, *J. Chim. phys.*, 1964, p. 1223.
- (20) T. L. BROWN et K. STARK, *J. phys. Chem.*, 1965, **69**, 2679.
- (21) J. CANTACUZÈNE, *J. Chim. phys.*, 1968, p. 492.
- (22) M. H. ABRAHAM et J. A. HILL, *J. organometal. Chem.*, 1967, **7**, 11.
- (23) H. B. CHARMAN, E. D. HUGHES et C. INGOLD, *J. chem. Soc.*, 1959, p. 2530.
- (24) H. B. CHARMAN, E. D. HUGHES, C. INGOLD et F. G. THORPE, *J. chem. Soc.*, 1961, p. 1121.
- (25) L. L. MURELL et T. L. BROWN, *J. organometal. Chem.*, 1968, **13**, 301.
- (26) J. R. SANDERS, E. C. ASHBY et J. H. CARTER, *J. amer. chem. Soc.*, 1968, **90**, 6385.
- (27) M. H. ABRAHAM et P. H. ROLFE, *J. organometal. Chem.*, 1967, **7**, 35.
- (28) D. F. EVANS et I. WHARF, *J. chem. Soc. (A)*, 1968, p. 783.
- (29) K. CAVANAGH et D. F. EVANS, *J. chem. Soc. (A)*, 1969, p. 2890.
- (30) M. D. RAUSH et J. R. van WAZER, *Inorg. Chem.*, 1964, **3**, 761.
- (31) S. HAYES, *Ann. Chim.*, 1963, **8**, 545.
- (32) B. J. WAKEFIELD, *Organometal. Chem. Rev.*, 1966, **1**, 131.

Imprimé avec le périodique *Bulletin de la Société Chimique de France*.

Autorisation S. 7. Dépôt légal : N° 3917, 4^e trimestre 1971

Masson et C^{ie} éditeurs, Paris.

Imprimé en France.

N° 593. — Études physicochimiques des organomagnésiens.

III. — Solvatation dans l'HMPT,

par Jean DUCOM (*).

(Laboratoire de chimie de l'École Normale Supérieure,

Laboratoire de réactions sélectives, associé au CNRS, 24, rue Lhomond, Paris, 5^e.)

(Manuscrit reçu le 8.4.71.)

Normalement, les organomagnésiens aliphatiques saturés existent en solution solvatés par 2 molécules d'HMPT. Ce résultat est vrai aussi bien pour les dérivés symétriques que pour les mixtes. L'étude a été faite par résonance magnétique nucléaire à température ordinaire et à basse température, ainsi que par cyroscopie. Toutefois, quand l'HMPT est en défaut, il se forme un dimère disolvaté, mais la réaction



est une réaction totale. Pour les dérivés symétriques, il a été possible de distinguer dans le dimère les radicaux organiques en pont de ceux en position terminale. Il a été également possible de déterminer les paramètres cinétiques de la réaction d'échange entre ces deux types de radicaux.

Dans les mémoires précédents (1), nous avons étudié la dissociation des organomagnésiens et la position de l'équilibre de SCHLENK dans l'HMPT. Ce troisième mémoire sera consacré au problème de la solvatation, toujours dans le même solvant.

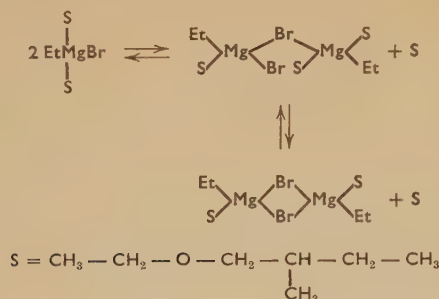
(*) Ce travail est extrait de la thèse d'état de J. DUCOM (A.Q. 5201).

La solvatation des organomagnésiens en solution est mal connue et n'a été étudiée que dans quelques cas particuliers.

— Par RMN, EVANS a pu montrer l'existence du complexe $\text{C}_6\text{H}_4\text{FMgBr}$, 1 tétraméthyléthylènediamine (2).

— Par emploi d'un solvant optiquement actif et étude du pouvoir rotatoire des complexes obtenus, VINK a mis

en évidence l'existence d'une série d'équilibres (3) :



— Enfin COATES (4), pour expliquer des résultats de cryoscopie, a proposé l'équilibre :



sans pouvoir préciser de constante.

Il a été possible d'obtenir des structures de solides solvatés par étude des spectres de rayons X. Rien ne permet d'affirmer que les mêmes espèces existent en solution et à l'état solide; toutefois, la structure des cristaux peut fournir de précieux renseignements pour l'étude des solutions. Les principaux complexes étudiés ont été les suivants: $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$, 2 Et_2O ; $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Mg}$, 2 Et_2O (5); EtMgBr , 2 Et_2O (6); $(\text{EtMgBr}, \text{Et}_3\text{N})_2$ (7); MeMgBr , 3 THF (8); $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$, 2 THF (9);

Il semble donc que le magnésium soit de préférence tétracoordiné, mais que cela ne soit pas une règle absolue. La coordinance 4 est celle attendue avec le magnésium, mais les coordinances 5 et 6 sont également possibles (10), grâce à l'intervention des orbitales *d*.

Lorsque l'échange entre le solvant « lié » et le solvant « libre » est suffisamment lent pour que les deux types de signaux soient détectables, la mesure du degré de solvation est bien simplifiée (11); malheureusement on sait déjà (2) que ce cas très favorable ne se rencontre presque jamais lors de l'étude des organomagnésiens.

Comme nous l'avons signalé dans une note préliminaire (12) nous avons été amené à employer une technique déjà utilisée dans le domaine des organométalliques (13 à 16). Cette technique consiste à dissoudre dans un solvant inerte des proportions variables d'organomagnésiens et d'agent solvant et à étudier les variations de déplacement chimique que l'on observe.

Lors de l'étude des variations de déplacement chimique, il se pose toujours un problème de référence. On sait que la plupart des protons voient leur déplacement chimique varier légèrement sous l'influence de nombreux facteurs; le TMS n'échappe pas à cette règle (17), contrairement à ce qui est souvent admis. Prendre le TMS comme référence était peu indiqué, d'autant moins que cela pouvait être une cause de contamination de nos produits. Il est donc de beaucoup préférable d'utiliser un déplacement chimique interne, par exemple

$$\Delta = \Delta(\text{CH}_2) - \Delta(\text{CH}_3)$$

pour un magnésien d'éthyle.

Une telle solution présente également l'avantage de réduire les effets dus à la transformation du milieu par l'addition d'agent solvant (18). Nous avons appliqué la méthode décrite ci-dessus, tout d'abord au diéthylmagnésium. Les résultats obtenus nous ont conduit à un certain nombre de vérifications par cryoscopie et par RMN à basse température. Nous avons ensuite abordé les magnésiens chlorés et bromés, les iodés peu stables étant laissés de côté.

Étude des organomagnésiens symétriques.

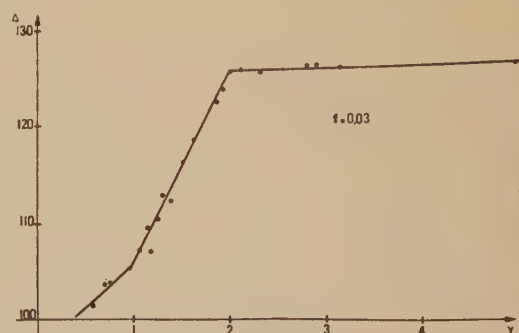
Nous caractériserons la composition du système par les deux paramètres :

$$\gamma = \frac{\text{nombre de moles d'HMPT}}{\text{nombre de moles de magnésien}}$$

$$f = \frac{\text{nombre de moles de magnésien}}{\text{nombre de moles de benzène}}$$

Variation du déplacement chimique en fonction de γ .

Nous travaillerons en faisant varier γ mais en gardant f constant. La courbe 1 traduit les résultats obtenus. On observe sur cette courbe une cassure nette pour $\gamma = 2$, ce qui semble indiquer une solvation préférentielle du diéthylmagnésium par 2 molécules d'HMPT. Un certain nombre de remarques peuvent être faites à propos de cette étude du déplacement chimique en fonction de γ .



Courbe 1. — Et_2Mg , γ HMPT.

— L'effet est remarquablement grand (variation de $\Delta = 25$ hertz).

— Il est impossible d'obtenir des solutions pour γ faible, ici $\gamma < 0.6$. Ce phénomène est général, la limite de solubilité variant avec le solvant et l'organomagnésien considéré.

— Il semble exister une cassure pour $\gamma = 1$, mais les mesures ne sont pas assez précises pour que l'on puisse être affirmatif.

— Pour γ compris entre 1 et 2, la variation de Δ est linéaire.

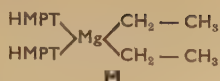
— Lorsque γ varie entre 2 et 5, la valeur de Δ reste constante aux erreurs d'expérience près.

— Aux faibles concentrations utilisées, l'influence de la fraction molaire f est très faible: lorsque f passe de 0,03 à 0,06 les déplacements chimiques ne varient pas pour $\gamma = 1$ et diminuent de 0,4 hertz pour $\gamma = 2,5$. Au contraire, les déplacements chimiques $\Delta(\text{CH}_2)$ ou $\Delta(\text{CH}_3)$ sont très sensibles aux effets de dilution. C'est donc une raison supplémentaire d'utiliser le déplacement chimique interne.

— Enfin, par rapport au TMS, la position du signal de l'HMPT ne varie pratiquement pas lorsque γ change. Ceci s'interprète facilement en remarquant que les hydrogènes sont, dans cette molécule, très éloignés de l'oxygène qui se coordine sur le magnésium.

Cette étude par RMN nous permet de conclure qu'à condition que γ soit supérieur à 2, il doit exister un composé solvaté, probablement monomère et avec une structure

tétraédrique classique :



Ce composé subit probablement des associations lorsque γ diminue. C'est ce que nous allons maintenant chercher à préciser.

Cryoscopie.

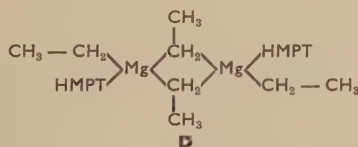
S'il existe des associations, il est nécessaire de mesurer la masse moléculaire des solutés envisagés. Comme on travaille dans le benzène, la cryoscopie semble être la méthode la plus indiquée. Le tableau I indique les résultats obtenus pour diverses valeurs de la concentration et du rapport γ .

TABLEAU I

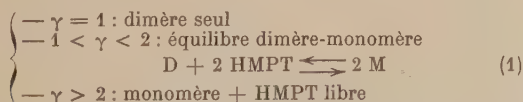
c (mole/kg)	γ	$n = \Delta t/K$	Polymérisation $i = c/n$
0,075	0,8	0,030	2,5
0,063	0,9	0,034	1,85
0,095	1,2	0,053	1,78
0,145	1,36	0,094	1,55
0,109	1,95	0,100	1,09

(c représente la concentration en organomagnésien, Δ l'abaissement cryoscopique, n le nombre de moles de soluté réellement présentes dans le milieu, i le degré de polymérisation, en supposant tout l'HMPT coordonné).

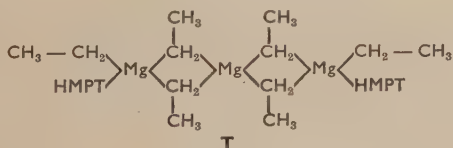
Les résultats traduisent bien une association importante lorsque γ est inférieur à 2. L'hypothèse la plus simple pour rendre compte des résultats est celle de l'existence d'un dimère :



Par suite de la variation linéaire de Δ en fonction de γ , il faut admettre que l'on ait le système suivant :



Lorsque γ est inférieur à 1, il faut envisager des espèces plus associées, un trimère par exemple :



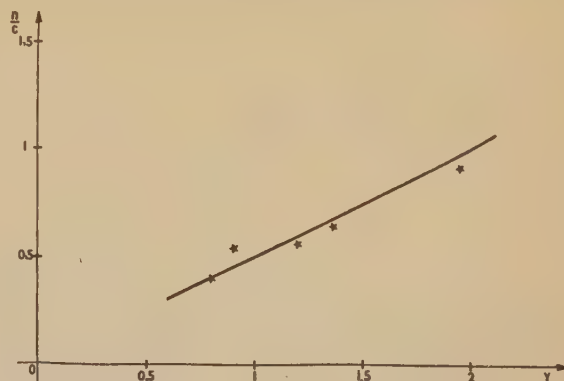
mais alors la limite de solubilité est vite atteinte.

D'après notre hypothèse la réaction (1) n'est pas un équilibre mais une réaction totale. Donc puisque toutes

les formes envisagées sont dissolvatées nous devons avoir :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{i} = \frac{n}{c} = \frac{\gamma}{2} \quad \text{pour} \quad \gamma < 2 \\ \frac{1}{i'} = \frac{n}{c} = \gamma - 1 \quad \text{pour} \quad \gamma > 2 \end{array} \right.$$

Sur la courbe 2 nous avons reporté $1/i$ en fonction de γ . Les points expérimentaux correspondent bien à la droite théorique, ce qui confirme la théorie envisagée.



Courbe 2. — Cryoscopie Et_2Mg , γ HMPT.

Les formules du dimère et du trimère mettent bien en évidence l'existence de deux types de radicaux organiques : en pont et terminaux. Or, on a montré depuis longtemps (19, 20) que pour les dérivés aluminiques ces deux positions conduisaient à des signaux différents. Plus récemment un résultat analogue a été obtenu dans le cas du béryllium (21), et une note signale l'existence d'un phénomène semblable avec un dérivé magnésien (22). Il était donc intéressant de voir s'il nous était possible d'effectuer cette distinction dans notre cas.

Étude RMN à basse température.

Notre exemple se présentait sous un jour favorable. En effet :

- la forte basicité de l'HMPT devait ralentir sérieusement les échanges,
- il nous était possible d'obtenir soit le dimère, soit le monomère, soit un mélange des deux.

Bien que les spectres du diéthylmagnésium présentent, dès la température ordinaire, un élargissement assez net des raies, lorsque γ était inférieur à 2, cet exemple nous a paru mal choisi pour l'étude envisagée. Il nous a semblé préférable d'utiliser le diméthylmagnésium afin d'obtenir des résultats plus facilement interprétables. D'autre part, le remplacement du benzène par le toluène nous a permis de descendre à une température assez basse pour bloquer les échanges.

La figure 1 reproduit les résultats obtenus vers -65°C :

a) $\gamma = 1,03$: les deux signaux correspondant respectivement aux méthyles en pont (p) et aux méthyles terminaux (t), sont nettement séparés (21 hertz). L'attribution des deux pics a été faite par analogie avec les dérivés aluminiques où l'ambiguïté n'existe pas (2 terminaux pour 1 pont).

b) $\gamma = 1,65$: on retrouve les deux signaux de a), toujours séparés par 21 hertz, mais à 8 hertz du méthyle terminal il existe un 3^e pic que l'on peut attribuer au monomère (m).

c) $\gamma = 2,4$: nous n'observons plus qu'un seul signal correspondant au monomère.

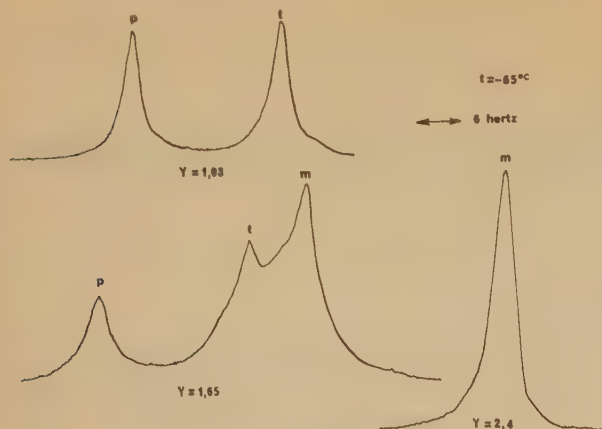


Fig. 1. — Me_2Mg , γ HMPT dans le toluène.

Précisons que pour $\gamma < 1$ l'échange doit être trop rapide, car on n'obtient qu'un seul signal très large. Ces résultats obtenus à basse température sont donc en excellent accord avec l'hypothèse avancée plus haut. Ils peuvent être rapprochés de ceux décrits récemment avec le système Me_3Al , α HMPT (23), où il existe également 3 sortes de méthyles.

Notons enfin que dans aucun des cas décrits ci-dessus, nous n'avons obtenu de dédoublement des signaux de l'HMPT. Ces signaux s'élargissent légèrement par suite de l'augmentation de viscosité du toluène, mais pas plus que ceux du solvant. Ceci est contraire à ce qui avait été annoncé dans une note préliminaire (12) à la suite d'une série d'expériences qui se sont révélées absolument irréproductibles (nous n'avons aucune interprétation concernant cette anomalie). La distinction, par RMN, entre HMPT libre et HMPT lié n'a été décrite que dans quelques cas particuliers (24).

Vitesse d'échange des méthyles.

Dans le cas des dérivés aluminiques, on a pu étudier la vitesse de la réaction d'échange des méthyles terminaux avec les méthyles en pont. Il nous a semblé intéressant de comparer ces résultats à notre exemple, puisque, pour $\gamma = 1$, nous obtenons également un dimère pur.

En faisant varier la température, nous avons obtenu, comme prévu, les déformations classiques d'un doublet (fig. 2). A partir de ces courbes il est possible (cf. partie expérimentale) de calculer la durée de vie d'un méthyle dans une position donnée et donc la vitesse de la réaction d'échange (tableau II).

TABLEAU II

T (°C)	$10^3 \tau (\text{s})$	$(1/\tau) = k (\text{s}^{-1})$
— 28	3,3	305
— 34	5,3	189
— 38	7,6	132
— 41	9,1	110
— 43	11,6	86
— 45,5	14,2	70
— 49	16,1	62
— 51	24,0	45
— 54,5	31,2	32

Les durées de vie sont indépendantes de la concentration, ce qui prouve que la réaction est bien du premier ordre.

Afin de calculer l'énergie d'activation de la réaction, nous avons porté $\log k$ en fonction de $1/T$. La courbe 3 traduit les résultats de plusieurs séries d'expériences. Par une méthode de moindres carrés on en déduit :

$$\Delta E^\ddagger = 8,7 \pm 1 \text{ kcal/mole}$$

A la température de -45°C , les autres paramètres cinétiques de la réaction ont les valeurs suivantes :

$$\Delta H^\ddagger = 8,2 \text{ kcal/mole} \quad \Delta S^\ddagger = -13 \text{ u.e.} \quad \Delta G^\ddagger = 11,3 \text{ kcal/mole}$$

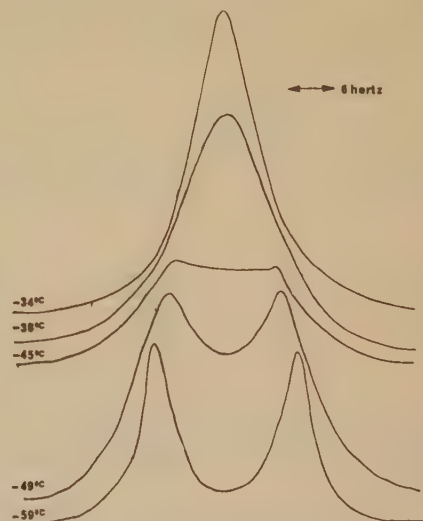
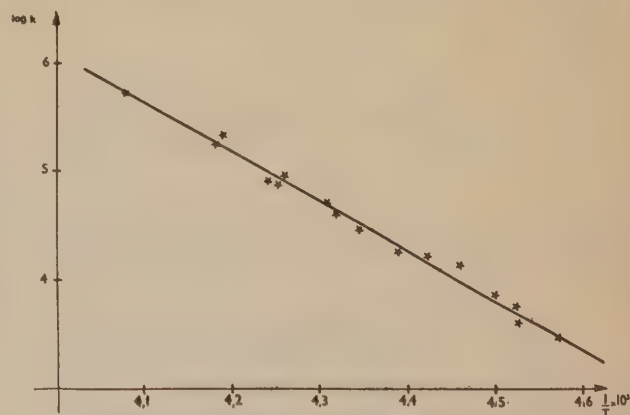


Fig. 2. — Spectre de $(\text{Me}_2\text{Mg}, \text{HMPT})_2$ en fonction de la température.



Courbe 3. — Détermination de l'énergie d'activation.

On sait maintenant qu'il existe un grand nombre de réactions d'échange dans le domaine des organométalliques (25, 26). Il semble toutefois, que ces réactions puissent se diviser en deux catégories :

a) celles qui se font à partir de dérivés associés; on les rencontre avec les organoaluminiques et les organolithiens;

b) celles qui se font à partir de dérivés monomères, généralement par formation intermédiaire d'un dimère. Ce sont les plus nombreuses.

L'exemple que nous venons d'étudier appartient à la première catégorie, c'est donc avec les réactions de ce type qu'il pourra être comparé.

Les valeurs trouvées pour l'énergie d'activation sont très différentes de celles rencontrées avec le diméthylaluminium (dans le cyclopentane par exemple) (27)

$$\Delta H^\ddagger = 15,6 \text{ kcal/mole} \quad \Delta S^\ddagger = 20 \text{ u.e.}$$

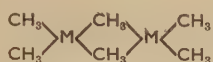
Par contre elles sont assez voisines de celles obtenues avec le méthyllithium dans l'éther (28)

$$\Delta H^\ddagger = 10 \text{ kcal/mole} \quad \Delta S^\ddagger = -6 \text{ u.e.}$$

Pour le type de réaction qui nous intéresse, deux mécanismes principaux peuvent être envisagés (28, 29) :

— échange intermoléculaire, après dissociation du dimère,

— échange intramoléculaire, par réarrangement à l'intérieur du dimère :



Il ne nous est pas encore possible de trancher entre ces deux hypothèses. Toutefois, par analogie avec ce qui a été proposé dans le cas des aluminiques et des lithiens, on peut penser que l'étape initiale est la dissociation du dimère. La valeur nettement négative de l'entropie d'activation devrait alors être attribuée à une importante influence du solvant.

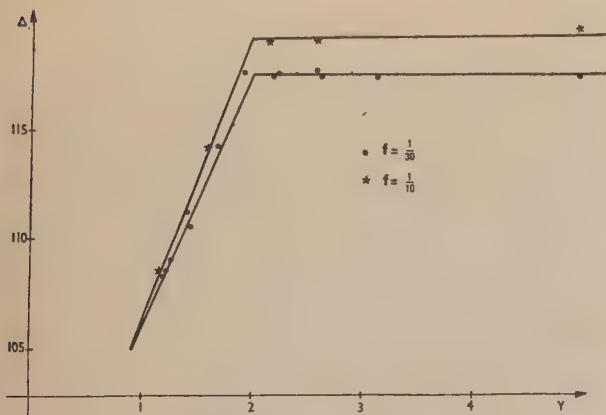
Étude des organomagnésiens mixtes.

Nous avons appliqué aux organomagnésiens chlorés et bromés les techniques mises au point avec les dérivés symétriques.

Variation de Δ en fonction de γ .

Les courbes 4 et 5 traduisent les résultats obtenus avec le chlorure et le bromure d'éthylmagnésium. On y retrouve deux des faits essentiels déjà observés dans le cas des magnésiens symétriques :

- cassure pour $\gamma = 2$, nette dans le cas des chlorures ;
- variation linéaire de Δ pour γ compris entre 1 et 2.

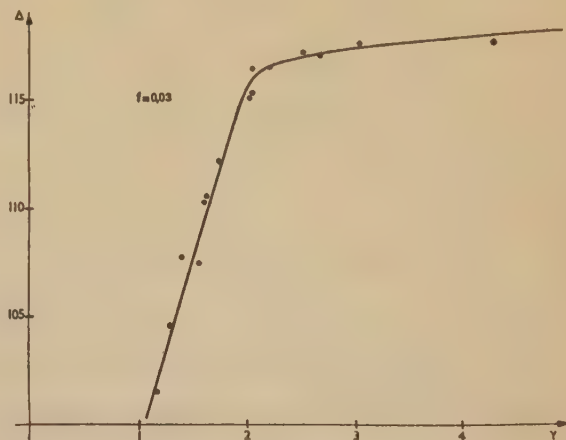


Courbe 4. — EtMgCl, γ HMPT.

Ceci nous permet de penser que nous sommes en présence d'un système identique à celui du diéthylmagnésium, système résumé par l'équation :



Les organomagnésiens mixtes présentent, toutefois, un certain nombre de caractères originaux que nous allons essayer de préciser. D'abord la limite de solubilité est atteinte pour une valeur de γ de l'ordre de 1,2. Ceci exclut la possibilité d'obtenir du dimère pur.

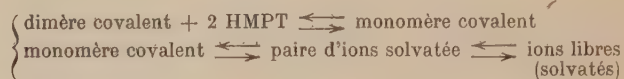


Courbe 5. — EtMgBr, γ HMPT.

Lorsque γ varie de 2 à 5, la valeur de Δ demeure constante pour le chlorure, mais semble augmenter pour le bromure. Ceci peut être relié au problème plus général de l'ionisation des magnésiens bromés. Nous avons vu (1), en effet, que ces composés étaient ionisés et dissociés dans l'HMPT pur. La question se posait de savoir ce qu'il en était dans le benzène. Comme on pouvait le penser, la dissociation est négligeable, lorsque γ est faible :

$$\begin{cases} \Delta = 0,02 & \text{si } \gamma = 1,6 \\ \Delta = 0,2 & \text{si } \gamma = 2,4 \\ \Delta = 10 & \text{dans l'HMPT pur} \end{cases} \quad (c = 0,17 \text{ mole/kg})$$

Cette dissociation prend de l'importance au fur et à mesure que γ augmente. C'est ce qui peut expliquer la variation de la valeur du déplacement chimique. On peut envisager un système du type suivant :



Un dernier point paraît, à première vue surprenant : l'influence de la fraction molaire sur les déplacements chimiques semble être assez importante dans le cas du chlorure (courbe 4). On peut cependant remarquer que le déplacement chimique interne du dimère n'est pas modifié, seul varie celui du monomère. Ceci est à relier à l'écart important (> 4 hertz) qui existe entre la valeur de Δ dans l'HMPT et dans le benzène. Dans le cas du bromure où cet écart est plus faible, l'influence de la concentration est beaucoup moins sensible.

Les résultats que nous venons d'obtenir peuvent être confirmés par RMN à basse température et par cryoscopie. Toutefois ces études complémentaires ne porteront que sur les chlorures car, avec les bromures, il se pose des problèmes de solubilité.

Cryoscopie.

La cryoscopie est en bon accord avec les conclusions tirées de la RMN, comme l'indique le tableau III.

TABLEAU III

c	γ	$n = \Delta t/K$	i	$1/i$	$\gamma/2$	$\gamma-1$
0,208	1,20	0,124	1,70	0,59	0,60	1,8
0,181	1,95	0,169	1,06	0,94	0,97	
0,113	2,8	0,192	0,59	1,70		

On retrouve les résultats obtenus pour les symétriques :

$$\frac{n}{c} = \frac{\gamma}{2} \quad \text{si} \quad \gamma < 2 \quad \frac{n}{c} = \gamma - 1 \quad \text{si} \quad \gamma > 2$$

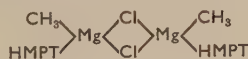
Étude RMN à basse température.

Dans le toluène, comme dans le benzène, le système CH_3MgCl , γ HMPT n'est soluble que pour des valeurs de γ supérieures à 1,2. Il n'est donc pas possible d'obtenir du dimère sans monomère.

Lorsque γ est supérieur à 2, il n'y a pas de problème : les signaux du toluène et ceux du méthyle sont élargis dans les mêmes proportions lorsqu'on abaisse la température. Il est donc probable qu'il n'y a qu'un seul type de CH_3 .

Par contre lorsque $\gamma = 1,6$, on observe un élargissement important : la largeur à mi-hauteur est de 10,5 hertz à -55°C pour une solution 0,5 N. On ne peut cependant obtenir de séparation des raies, car si l'on abaisse encore la température, la viscosité du toluène intervient à son tour.

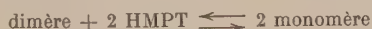
L'élargissement traduit un échange entre plusieurs sites. Pour les méthyles 3 positions sont possibles : soit sur le monomère, soit en terminal sur le dimère, soit en pont sur le dimère. L'existence d'un monomère est certaine d'après les résultats de cryoscopie. Mais il semble prouvé (22) que les halogènes sont plus aptes que les radicaux organiques à former des liaisons en pont. Cela est bien démontré dans le cas des dérivés aluminiques (30). Nous adopterons donc pour le dimère, la formule :



Comme la majorité des auteurs, nous avons préféré une structure symétrique. Mais la structure dissymétrique (les 2 méthyles terminaux sur le même magnésium) n'est pas totalement exclue.

Conclusion.

Aussi bien dans le cas des dérivés symétriques que dans celui des mixtes, le degré de solvation est 2. Toutefois, si l'HMPT est en quantité insuffisante, il se forme un dimère disolvaté, et l'équilibre :



est fortement déplacé vers la droite. Ces résultats sont bien compatibles avec ceux obtenus par étude du degré d'association, où l'on avait prévu l'existence d'un mono-

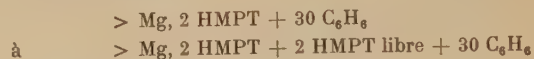
mère. Par contre, nous n'avons pas mis en évidence le dimère trisolvaté qui avait été proposé par VINK (3) dans un solvant beaucoup moins basique. La solvation d'un organomagnésien par 2 molécules d'HMPT vient d'être également signalée par EBEL (31), dans le cas d'un dérivé benzylique.

En mettant à part les dérivés bromés susceptibles d'ionisation, on peut faire les observations suivantes à propos des déplacements chimiques internes :

— en ce qui concerne le dimère, Δ semble être invariable, lorsque la fraction molaire f varie ;

— en ce qui concerne le monomère, Δ ne varie pas lorsque γ augmente à f constant (avec $\gamma < 5$), mais Δ est sensible à la fraction molaire d'une façon différente d'un composé à l'autre.

L'invariance du déplacement chimique du monomère lorsque γ varie est un fait essentiellement expérimental. Lorsque l'on passe du système



on constate que le solvant n'est plus du benzène pur mais un mélange benzène + 10 % d'HMPT. Cette modification du milieu est sensible, mais on a montré que, dans le cas d'un solvant aromatique, les déplacements chimiques internes pouvaient ne pas être modifiés par addition d'une quantité pas trop importante d'un tiers solvant (32).

Ces remarques n'ont pas une grande importance lorsque l'on étudie le rôle solvantant de l'HMPT, mais elles seront très utiles pour interpréter les résultats obtenus dans d'autres solvants.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Réactifs.

La préparation et la purification des réactifs ont été décrites précédemment (1).

Cryoscopies.

Les cryoscopies dans le benzène ont été réalisées en utilisant un mode opératoire déjà décrit dans le cas de l'HMPT (1). La valeur adoptée pour la constante cryoscopique a été :

$$K = 5,09^\circ\text{C} \cdot \text{mole} \cdot \text{kg} \quad (33)$$

Spectres RMN.

Les tubes RMN ont toujours été remplis en boîte à gants.

Dans le cas du diéthylmagnésium, l'étude du déplacement chimique a été effectuée sur Varian A 60. Dans les autres cas, nous avons employé le Jéol JNMC 60 H, stabilisé sur le pic du benzène. Le calibrage de l'appareil ne pouvant être réalisé avec une très grande précision, nous avons passé avant chaque mesure, un échantillon scellé contenant du TMS, du cyclohexane, du trichloroéthane, de l'acétone, du dioxane, du dichlorométhane et du chloroforme. En comparant les déplacements chimiques obtenus aux valeurs théoriques, on pouvait déterminer la correction à effectuer sur les mesures réalisées ensuite. En opérant ainsi, on peut considérer que les déplacements chimiques sont obtenus à 0,3 Hertz près.

Toutes les études à basse température ont été réalisées sur Jéol en stabilisant l'appareil sur les protons aromatiques du toluène. Les températures étaient mesurées à l'aide d'un échantillon de méthanol.

Si les fractions molaires sont calculées à partir de dosages classiques, les valeurs de γ sont déterminées par RMN en compa-

rant les intégrations des signaux de l'HMPT et du magnésien. Chaque évaluation est la moyenne de 3 à 5 intégrations. La précision indiquée par le constructeur est de

- 2 % dans le cas du Jol,
- 5 % dans le cas du Varian.

La meilleure précision sur γ est bien entendu obtenue quand les 2 intégrations ont des valeurs assez voisines.

Étude des vitesses de réaction.

Dans le cas où le spectre est constitué par un doublet symétrique, on peut obtenir la durée de vie d'un proton, dans un état donné, au moyen de formules simplifiées. Mais il a été prouvé (34) que cela conduit à des erreurs souvent importantes. Nous avons donc préféré effectuer le calcul complet de la forme des courbes en adoptant la technique décrite par J. J. DELPUECH (35).

Dans notre cas, l'application pratique posait toutefois un problème; en effet, à partir de -45°C , la viscosité du toluène augmente de façon très sensible, ce qui se traduit par un élargissement des diverses raies du spectre. En conséquence, il nous était impossible d'obtenir les largeurs de raie à mi-hauteur (ω) lorsque l'échange était bloqué. Or ce paramètre est indispensable au calcul des courbes théoriques. Nous pensons en avoir obtenu une valeur approchée correcte en mesurant la largeur ω du pic unique lorsqu'au contraire, l'échange est très rapide (1,1 Hertz). Les calculs ont été réalisés sur 3 600 CDC, au centre de calcul CIRCE d'Orsay (*).

BIBLIOGRAPHIE.

- (1) J. DUCOM et B. DENISE, *J. organometal. Chem.*, 1971, **26**, 305; — J. DUCOM, *Bull. Soc. chim.* (mémoire précédent).
- (2) D. F. EVANS et M. S. KHAN, *J. chem. Soc. (A)*, 1967, p. 1648.
- (3) P. VINK, *Thèse*, Amsterdam, 1969.
- (4) G. E. COATES et J. A. HESLOP, *J. chem. Soc. (A)*, 1968, p. 514.
- (5) G. STUCKY et R. E. RUNDLE, *J. amer. chem. Soc.*, 1964, **86**, 4825.
- (6) L. J. GUGGENBERGER et R. E. RUNDLE, *J. amer. chem. Soc.*, 1968, **90**, 5375.
- (7) J. TONEY et G. STUCKY, *Chem. Comm.*, 1967, p. 1168.
- (8) M. VALLINO, *J. organometal. Chem.*, 1969, **20**, 1.
- (9) F. SCHRODER et H. SPANDAU, *Naturwiss.*, 1966, **53**, 360.
- (10) R. HAMELIN, *Bull. Soc. chim.*, 1961, p. 684.
- (11) J. F. HINTON et E. S. AMIS, *Chem. Rev.*, 1967, **67**, 367.
- (12) J. DUCOM, *C.R. Acad. Sci.*, 1969, **268** c, 1259.
- (13) S. TOPPET, G. SLINCK et G. SMETS, *J. organometal. Chem.*, 1967, **9**, 205.
- (14) Y. TAKASHI, *Bull. Soc. chim. Japan*, 1967, **40**, 612.
- (15) Y. TAKASHI, *Bull. Soc. chim. Japan*, 1967, **40**, 1001.
- (16) G. ALLEN, J. M. BRUCE et F. G. HUTCHINSON, *J. chem. Soc.*, 1965, p. 5476.
- (17) P. LAZLO et A. SPEERT, *J. chem. Phys.*, 1968, **48**, 1732.
- (18) J. W. EMSLEY, J. FEENEY et L. H. SUTCLIFFE, *Progress in nuclear magnetic resonance spectroscopy*, Pergamon Press, 1967, **3**, 231.
- (19) N. MULLER et D. E. PRITCHARD, *J. amer. chem. Soc.*, 1960, **82**, 248.
- (20) K. C. RAMEY, J. F. O'BRIEN, I. HASEGAWA et A. E. BORCHERT, *J. phys. Chem.*, 1965, **69**, 3418.
- (21) J. R. SANDERS, E. C. ASHBY et J. H. CARTER, *J. amer. chem. Soc.*, 1968, **90**, 6385.
- (22) E. C. ASHBY, G. PARRIS et F. WALKER, *Chem. Comm.*, 1969, p. 1464.
- (23) S. PASYNKIEWICZ et Z. BUCZKOWSKI, *J. organometal. chem.*, 1970, **22**, 525.
- (24) C. BEGUIN, J. J. DELPUECH et A. PEGUY, *Molecular Physics*, 1969, **17**, 317.
- (25) N. S. HAM et T. MOLE, *Progress in NMR Spectroscopy*, Pergamon Press, 1969, **5**, 91.
- (26) J. P. OLIVER, *Advan. organometal. Chem.*, 1970, **8**, 167.
- (27) K. C. WILLIAMS et T. L. BROWN, *J. amer. chem. Soc.*, 1966, **88**, 5460.
- (28) T. L. BROWN, *Accounts chem. Res.*, 1968, **1**, 23.
- (29) E. A. JEFFERY et T. MOLE, *Austral. J. Chem.*, 1969, **22**, 1129.
- (30) Y. SAKURADA, M. L. HUGGINS et W. R. ANDERSON, *J. phys. Chem.*, 1964, **68**, 1934.
- (31) H. F. EBEL et B. O. WAGNER, *Chem. Ber.*, 1971, **104**, 320.
- (32) M. T. CHENON, J. J. BOUQUANT et N. LUMBROSO-BADER, *J. Chim. phys.*, 1970, p. 1252.
- (33) Y. DOUCET, *Techniques modernes et applications de la cryométrie*, Dunod, Paris, 1959, p. 60.
- (34) A. ALLERHAND, H. S. GUTOWSKY, J. JONAS et R. A. MEINZER, *J. amer. chem. Soc.*, 1966, **88**, 3185.
- (35) J. J. DELPUECH et V. MICHON, *Bull. Soc. chim.*, 1968, p. 2339.

(*) Nous tenons à remercier M. le Professeur DELPUECH qui nous a obligeamment prêté son programme FCHS₂.

Imprimé avec le périodique *Bulletin de la Société Chimique de France*.
Autorisation S. 7. Dépôt légal : N° 3917, 4^e trimestre 1971
Masson et C^{ie} éditeurs, Paris.

Imprimé en France.

N° 594. — Études physicochimiques des organomagnésiens.

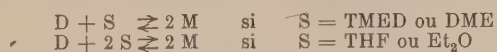
IV. — Solvation par divers solvants,

par Jean DUCOM (*).

(Laboratoire de chimie de l'École Normale Supérieure,
Laboratoire de réactions sélectives associé au CNRS, 24, rue Lhomond, Paris, 5^e.)

(Manuscrit reçu le 8.4.71.)

La solvation du diéthylmagnésium a été étudiée dans 4 solvants : tétraméthyléthylènediamine, diméthoxyéthane, tétrahydrofurane, éther éthylique. Pour tous les exemples envisagés on propose un équilibre entre un monomère disolvaté et un dimère disolvaté :



Pour la TMED la réaction est totale. Par contre pour les autres solvants elle est équilibrée ; grâce à une méthode de calcul par moindres carrés, nous avons pu obtenir les valeurs des constantes d'équilibre : 4,5 pour le diméthoxyéthane, 13,5 l. mole⁻¹ pour le THF, 6,3 l. mole⁻¹ pour l'éther. Le passage du monomère au dimère se fait par rupture des liaisons en pont : Mg — R — Mg. Plus le solvant est basique, plus cette rupture est facile et plus la constante d'équilibre est élevée.

Dans le précédent mémoire (1), nous avons décrit une méthode d'étude de la solvation des organomagnésiens, en utilisant l'HMPT comme agent solvant. Nous allons montrer que cette méthode peut être étendue à d'autres

solvants. Les solvants utilisés ont été deux réactifs bidentates, la tétraméthyléthylène diamine et le diméthoxyéthane, ainsi que les deux solvants classiques des magnésiens, le tétrahydrofurane et l'éther éthylique.

En ce qui concerne les organomagnésiens, nous nous sommes limités, pour l'instant, aux dérivés symétriques. En effet avec les mixtes, se posent différents problèmes techniques : solubilité très faible ou quasiment nulle, et

(*) Ce travail est extrait de la thèse d'état de J. DUCOM (A.O. 5201).

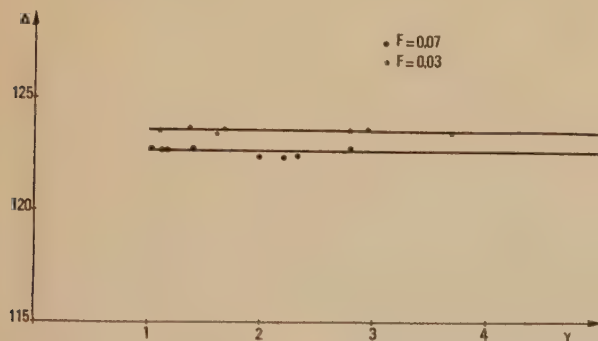
surtout possibilité d'équilibre de SCHLENK; cet équilibre, généralement mal connu, complique l'interprétation des résultats.

Tétraméthyléthylènediamine.

La N,N,N',N' -tétraméthyléthylènediamine (TMED) a été choisie car c'est un solvant tout à fait remarquable en chimie organométallique. Ses applications ont d'ailleurs fait l'objet d'une mise au point récente (2). Pour caractériser la composition des solutions étudiées, nous utilisons les mêmes paramètres que dans le mémoire précédent.

Étude de la variation de déplacement chimique.

La courbe 1 a une allure tout à fait différente de celles observées avec l'HMPT. Ceci est principalement dû à ce qu'il nous a été impossible d'obtenir des solutions où $\gamma < 1$. On observe donc directement le déplacement chimique correspondant au monomère, et, comme nous l'avons déjà remarqué dans le cas de l'HMPT, ce déplacement est indépendant de la valeur de γ .



Courbe 1. — Et_2Mg , γ TMED.

Par contre, nous remarquons que, lorsqu'on fait varier la fraction molaire par rapport au benzène (f), la valeur de Δ change de façon assez nette. Ceci était prévisible car il existe une importante différence de déplacement chimique interne (> 5 Hz) entre les solutions dans la TMED et celles dans le benzène.

Signalons que ce solvant étant suffisamment basique, on peut le doser par acidimétrie parallèlement à l'organomagnésien. L'accord entre la valeur ainsi trouvée pour γ et celle obtenue directement par RMN est excellent. Ceci représente donc une vérification de notre méthode d'obtention de γ .

Si maintenant on s'intéresse au solvant lui-même, on observe toujours un seul type de signal ce qui était prévisible; par suite de la symétrie de la molécule le spectre est très simple, c'est un doublet, un pic correspond aux CH_2 , un autre aux CH_3 . La courbe 2 traduit, en fonction de γ , les variations du déplacement chimique interne du solvant :

$$\Delta_s = \Delta(\text{CH}_3) - \Delta(\text{CH}_2)$$

L'influence de la solvation est très importante, car on remarque que, pour des molécules solvatantes, le signal des CH_2 sort à champ plus fort que celui des CH_3 . Si l'on admet que lorsque γ est supérieur à 1, on est en présence du système :

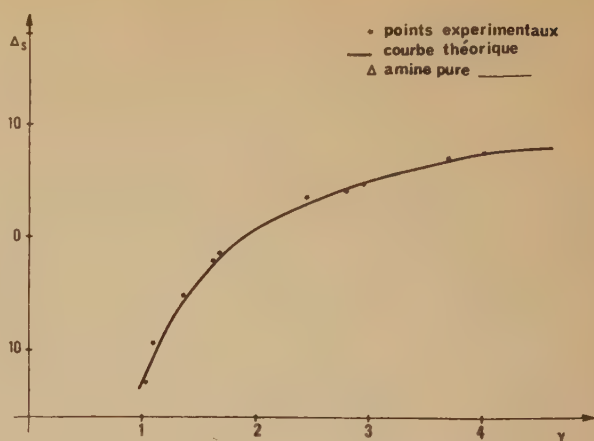


et que les déplacements chimiques sont

$$\Delta_{sm} \text{ pour l'amine liée} \quad \Delta_{sl} \text{ pour l'amine libre}$$

on peut facilement calculer Δ_s ,

$$\Delta_s = \frac{\Delta_{sm} + (\gamma - 1)\Delta_{sl}}{\gamma}$$



Courbe 2. — Déplacement chimique de la TMED.

On voit sur la courbe 2 que la courbe théorique (en traits pleins) correspond aux points expérimentaux. Bien entendu ce calcul n'est possible qu'après avoir vérifié que le déplacement chimique de l'amine libre dans le benzène n'était pas fonction de la concentration.

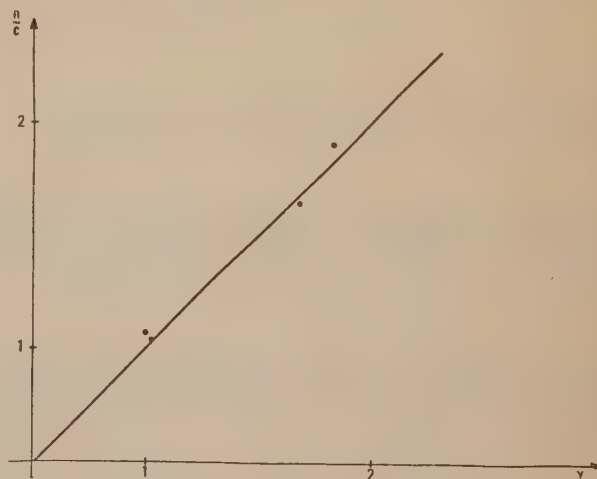
Cryoscopie et RMN à basse température.

Nous avons confirmé, par cryoscopie, les résultats de COATES (3) qui avait montré qu'il existait dans le benzène un complexe, R_2Mg , TMED. Mais nous avons également voulu vérifier que lorsque γ était supérieur à 1, l'amine restait bien libre. Dans cette hypothèse, on doit trouver, avec les notations déjà utilisées :

$$n/c = \gamma.$$

C'est ce que l'on observe sur la courbe 3; les valeurs de c sont comprises entre 0,1 et 0,16 mole/kg.

Il a été montré (4) que les réactions d'échanges étaient fortement ralenties par la présence de TMED. S'il existait plusieurs types de méthyles, nous aurions toutes les chances de les mettre en évidence par RMN à basse température.



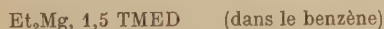
Courbe 3. — Cryoscopie Et_2Mg , γ TMED.

Or, même à -60°C , on observe un élargissement du même ordre de grandeur pour le signal du toluène que pour celui du méthyle. Cet élargissement provient donc de l'augmentation de viscosité. L'étude à basse température confirme bien nos résultats, il n'existe qu'une forme de magnésien : monomère, 1 TMED.

Si l'on étudie maintenant le comportement du solvant, même à basse température, on n'obtient pas de dédoublement des signaux. Toutefois, le pic des CH_2 s'élargit plus que les autres, ce qui traduit un ralentissement de l'échange de la TMED. Ceci confirme tout à fait les résultats d'EVANS (5), qui en utilisant pour des raisons de solubilité la tétraéthyléthylènediamine, avait pu observer 2 types de signaux du solvant dans le cas des organomagnésiens mixtes, mais un seul dans le cas des symétriques.

Comparaison du pouvoir solvatant de la TMED avec celui de l'HMPT.

La TMED et l'HMPT sont deux solvants qui forment avec les magnésiens des complexes stables. Il serait intéressant de savoir quel est celui dont le pouvoir solvatant est le plus fort. Pour effectuer cette comparaison, nous avons utilisé une méthode de compétition; à une solution de composition



nous avons ajouté une quantité équivalente d'HMPT (c'est-à-dire 2 HMPT par amine). Les déplacements chimiques sont alors les suivants :

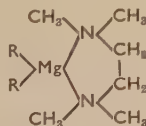
$$\Delta_s (\text{TMED}) = 13,2 \text{ Hertz}$$

$$\Delta (\text{Et}_2\text{Mg}) = 126,1 \text{ Hertz}$$

C'est-à-dire que l'on retrouve le déplacement chimique de la TMED libre et celui d'un organomagnésien solvato par de l'HMPT. Ceci permet de conclure que l'HMPT l'emporte sur l'amine de façon très nette.

Conclusion.

La TMED forme avec les magnésiens symétriques un complexe monomère



Une addition supplémentaire de TMED n'entraîne aucune modification dans la structure de ce complexe. Lorsque γ est supérieur à 1, le dimère n'existe pas en équilibre avec le monomère, c'est-à-dire que la réaction



ne se produit pas.

Diméthoxyéthane.

Il était intéressant de comparer la TMED au solvant oxygéné correspondant : le diméthoxyéthane. Ce réactif est assez peu utilisé comme solvant des magnésiens, ce qui est assez surprenant car il complexe bien les métaux (5).

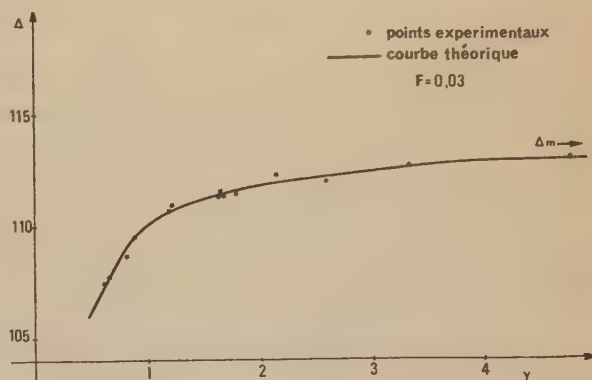
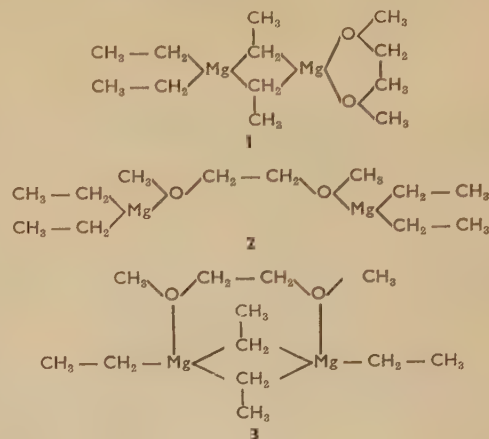
Variation du déplacement chimique en fonction de γ .

La courbe 4 présente un aspect différent de ce que nous avons obtenu jusqu'à présent. En effet, pour aucune valeur

de γ on n'observe de cassure nette. D'autre part, la solubilité n'est pas nulle lorsque γ est inférieur à 1, ce qui n'était pas le cas avec la TMED.

Par comparaison avec les résultats déjà obtenus, nous pouvons envisager les hypothèses suivantes :

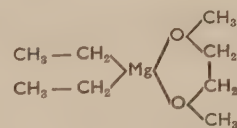
1) Il peut exister un dimère; on peut imaginer, pour ce dimère (D) diverses structures :



Courbe 4. — Et_2Mg , γ diméthoxyéthane.

Par suite de considérations d'ordre stérique et par analogie avec ce que nous avons trouvé dans l'HMPT, nous pensons que la forme I est la plus probable, bien qu'elle ne soit pas symétrique. Il est difficile de savoir pourquoi un composé de ce type n'a pas été mis en évidence dans la TMED, mais il est probable que l'encombrement important de l'amine joue un rôle.

2) Ce dimère est en équilibre avec un monomère (M)



selon la réaction :



Contrairement à ce qui se passait avec l'HMPT et la TMED, la réaction de dissociation du dimère n'est pas totale mais équilibrée.

Il serait alors intéressant de calculer la constante de l'équilibre :

$$K = \frac{[\text{M}]^2}{[\text{D}][\text{S}]}$$

Pour ce faire nous avons adopté les notations suivantes :

$$\frac{[M]}{c} = m \quad \frac{[D]}{c} = d \quad \frac{[S]}{c} = s$$

c représente la concentration en organomagnésien déterminée par dosage, $[S]$ celle du solvant libre.

Les équations décrivant le système sont :

$$\begin{cases} m + 2d = 1 \\ m + d + s = \gamma \end{cases} \quad \frac{m^2}{d \cdot s} = K \quad [3]$$

A partir de cet ensemble de trois équations dont une n'est pas linéaire, il est aisé d'obtenir une équation du deuxième degré donnant m en fonction de K .

Le déplacement chimique est de la forme :

$$\Delta = m \cdot \Delta_m + 2d \cdot \Delta_d$$

Δ_m et Δ_d sont les déplacements chimiques du monomère et du dimère.

En posant :

$$\Delta = \Delta_d + \delta \quad \Delta_m = \Delta_d + \delta_m$$

on obtient la relation simplifiée :

$$\delta = m \cdot \delta_m$$

qui revient à prendre le déplacement chimique du dimère comme origine.

En posant ces relations nous avons admis que les déplacements chimiques du dimère et du monomère sont indépendants de γ . Cette hypothèse est raisonnable, d'après les études déjà réalisées dans l'HMPT (4) et la TMED.

Le système d'équations proposé peut être résolu en fonction de deux paramètres K et δ_m . Ce sont donc ces deux paramètres qu'il va falloir déterminer.

Pour ce faire nous avons obtenu, par une série d'essais, des valeurs approchées de K et de δ_m . A partir de ces valeurs approchées, on peut calculer, pour chaque point expérimental, un déplacement chimique (δ_c), légèrement différent du déplacement chimique mesuré (δ). Grâce à une série de raffinages par une méthode de moindres carrés, il est ensuite possible de diminuer l'écart entre points théoriques et points expérimentaux, c'est-à-dire de minimiser la somme

$$\Sigma(\delta - \delta_c)^2 \quad \text{somme étendue à tous les points.}$$

Cette minimisation est obtenue grâce à des corrections sur les valeurs de δ_m et de K (cf. partie expérimentale).

L'écart entre δ et δ_c est caractérisé par l'erreur quadratique moyenne :

$$R = \sqrt{\frac{\Sigma(\delta - \delta_c)^2}{N - 2}} \quad N = \text{nombre de points utilisés}$$

Les valeurs des paramètres qui correspondent au meilleur accord entre courbe théorique et points expérimentaux sont les suivantes

$$\begin{array}{l} K = 4,5 \\ \Delta_m = 113,6 \text{ Hertz} \end{array}$$

$$\text{avec} \quad R = 0,24 \text{ Hertz}$$

Pour appliquer la méthode décrite ci-dessus, nous avons rencontré une difficulté supplémentaire; le déplacement chimique du dimère n'est pas obtenu expérimentalement, mais nécessite une extrapolation. Nous avons vérifié cette extrapolation en nous assurant que, pour des valeurs légèrement différentes du déplacement chimique du dimère, la valeur obtenue pour R était plus élevée.

Afin d'en terminer avec l'étude du déplacement chimique

de l'organomagnésien, remarquons que l'équilibre (2) doit être indépendant de la concentration. Mais, dans le diméthoxyéthane pur, la valeur du déplacement chimique du diéthylmagnésium est

$$\Delta = 117,2 \text{ Hertz}$$

Elle est donc assez différente de celle calculée dans le benzène. On peut donc s'attendre à ce que la valeur de Δ soit fonction de la fraction molaire f . C'est effectivement ce qui est observé mais les variations sont faibles et parfaitement compatibles avec les hypothèses faites.

Comme dans le cas de la TMED, on peut également étudier le déplacement chimique du solvant :

$$\Delta_s = \Delta(\text{CH}_3) - \Delta(\text{CH}_2).$$

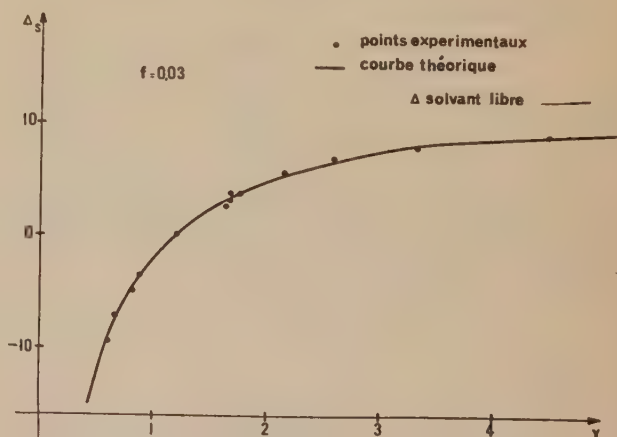
On retrouve la forte influence de la solvation qui se traduit par une valeur nettement négative de Δ_s . Théoriquement, à partir de la courbe $\Delta_s = f(\gamma)$ (courbe 5), on devrait pouvoir calculer la constante d'équilibre K , ce qui constituerait une excellente vérification. Cela est malheureusement impossible car les essais de raffinage à l'aide d'une méthode de moindres carrés montrent que la valeur de K est presque indéterminée. Une faible variation des autres paramètres entraîne une importante évolution de K . Comme d'autre part certains paramètres (déplacement chimique du solvant lié au dimère par exemple) semblent ne pas être parfaitement constants, le problème est difficilement soluble.

Nous avons cependant cherché à montrer que l'allure de la courbe n'était pas incompatible avec l'hypothèse proposée. Pour cela nous avons adopté la valeur de K calculée par la première méthode et cherché la valeur de Δ_{sm} donnant le meilleur accord avec les points expérimentaux, en posant

$$\Delta_s = \frac{m \cdot \Delta_{sm} + d \cdot \Delta_{sd} + s \cdot \Delta_{sl}}{\gamma}$$

avec

Δ_{sd} déplacement chimique du solvant lié au dimère
 Δ_{sm} déplacement chimique du solvant lié au monomère
 Δ_{sl} déplacement chimique du solvant libre.



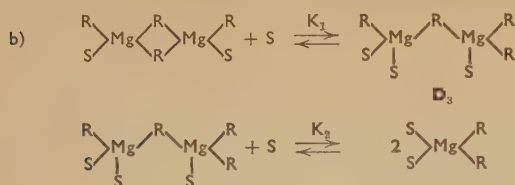
Courbe 5. — Déplacement chimique du diméthoxyéthane.

On trouve alors les paramètres suivants :

$$\begin{array}{l} \Delta_{sm} = -3,8 \text{ Hz} \quad \Delta_{sd} = -12,4 \text{ Hz} \quad \Delta_{sl} = 12,3 \text{ Hz} \\ R = 0,39 \text{ Hz} \end{array}$$

Ces valeurs doivent être comprises comme des valeurs moyennes, ce qui explique que R soit relativement élevé. Toutefois, on voit sur la courbe 5, que l'accord avec les points expérimentaux est satisfaisant.

solution proposée par COATES dans le cas du ditertiobutyl-magnésium;



solution retenue par VINK (10), mais dans le cas d'un magnésien halogéné et d'un solvant très peu basique. La première solution revient à admettre que le dimère trisolvaté (D_3) est instable.

A priori, il nous était difficile de choisir entre les deux hypothèses. Nous avons donc effectué les calculs dans les deux cas. La méthode employée a été identique à celle décrite à propos du diméthoxyéthane. Avec l'hypothèse a) nous avons à déterminer la constante d'équilibre K et le déplacement chimique du monomère Δ_m . Avec l'hypothèse b), le nombre de paramètres est nettement supérieur : deux constantes d'équilibre K_1 et K_2 , deux valeurs de déplacement chimique Δ_m et Δ_{d_3} .

La première partie du calcul consiste à trouver, par une série d'essais, les valeurs approximatives des paramètres. Cette méthode très imprécise, nous avait conduit à pencher pour la deuxième hypothèse (11). Mais une fois le raffinement par moindres carrés mis au point, les résultats ont été très différents.

Pour aborder le problème, nous avons admis que, comme dans tous les autres cas, le déplacement chimique du monomère dépendait de la fraction molaire f . C'est pourquoi nous avons commencé par traiter séparément les deux courbes correspondant aux deux concentrations étudiées. Les résultats ont été les suivants, avec l'hypothèse a) :

f	Δ_m	K	R
0,06	116,3	14,3	0,39
0,03	114,8	12,4	0,30

On remarque immédiatement que Δ_m subit une certaine variation quand on passe d'une courbe à l'autre et que la valeur obtenue pour K est sensiblement la même pour les deux concentrations étudiées (différence $\approx 10\%$). Ces résultats étant très encourageants, nous avons repris les calculs en utilisant tous les points à la fois. On obtient alors :

$$\begin{array}{l}
 f = 0,06 \quad \Delta_m = 116,4 \text{ Hertz} \\
 f = 0,03 \quad \Delta_m = 114,8 \text{ Hertz}
 \end{array}
 \left\{
 \begin{array}{l}
 K = 13,4 \text{ l. mole}^{-1} \\
 R = 0,33 \text{ Hz}
 \end{array}
 \right.$$

L'hypothèse proposée rend bien compte des résultats expérimentaux. Voyons maintenant ce qu'il en est lorsque l'on admet l'existence d'un dimère trisolvaté.

Comme dans le premier essai, nous avons commencé par traiter les deux courbes séparément. Les valeurs obtenues ont été les suivantes :

f	Δ_m	Δ_{d_3}	K_1	K_2	R
0,06	118,5	104,9	31	1,2	0,29
0,03	116,6	102,4	3,4	13	0,34

Il est clair que les résultats obtenus ne sont absolument pas compatibles entre eux. Les valeurs de R sont peut-être légèrement meilleures qu'avec la première hypothèse, mais cela est normal puisque nous ajoutons deux paramètres. Les calculs menés avec tous les points n'ont pas permis d'obtenir de convergence raisonnable.

En conséquence, il nous semble très probable que dans notre cas, c'est l'hypothèse d'un seul équilibre qui est la

bonne. Le dimère trisolvaté, s'il existe, ne doit être présent qu'en très faible quantité.

Grâce aux résultats que nous venons d'obtenir et en admettant que la constante d'équilibre soit approximativement la même dans le benzène et dans le THF pur, on peut retrouver par le calcul l'allure de la courbe 6, ou ce qui revient au même le pourcentage de forme monomère pour γ donné (dans le THF pur).

% forme monomère	calculé	mesuré
$\gamma = 2$	75	82
$\gamma = 3$ ($c = 3 \text{ N}$)	96	97

Vues les hypothèses faites, l'accord est assez satisfaisant et on retrouve le fait bien connu que les organomagnésiens sont pratiquement monomères dans le THF.

L'étude du déplacement chimique du solvant ne permet pas de compléter les résultats déjà obtenus. En effet, le déplacement chimique interne du THF dans le benzène varie beaucoup avec la concentration (ce qui n'était pas le cas des solvants employés jusqu'à présent).

Cryoscopie.

Avec le système étudié, la cryoscopie n'est pas une méthode suffisamment précise pour que l'on puisse obtenir ainsi la valeur de la constante d'équilibre avec une précision convenable. Une légère imprécision sur γ a des répercussions importantes sur le calcul de K . Toutefois, on peut essayer de voir si les résultats de cryoscopie sont compatibles avec l'hypothèse envisagée et la valeur déjà calculée de la constante d'équilibre (tableau XVII).

TABLEAU XVII

c	γ	n	n/c	n/c calculé
0,185	0,92	0,08	0,43	0,46
0,130	2,17	0,167	1,28	1,42
0,162	1,82	0,167	1,00	1,13
0,205	1,99	0,265	1,29	1,25
0,127	2,22	0,175	1,38	1,47
0,192	2,39	0,316	1,65	1,59

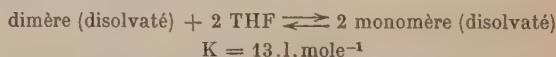
(Pour calculer n/c , il suffit de résoudre le système d'équations donnant m en fonction de K , comme indiqué dans la partie expérimentale.)

Compte tenu des erreurs possibles l'accord entre le calcul et les déterminations expérimentales paraît convenable.

Même à basse température (-60°C), l'échange entre les radicaux organiques est trop rapide pour que l'on puisse distinguer plusieurs types de signaux lorsqu'on refroidit une solution de composition Me_3Mg , γ THF (dans le toluène), ceci quelle que soit la valeur de γ .

Discussion.

Les résultats que nous avons obtenus, traduisent donc l'existence d'un seul équilibre



Nous retrouvons donc une situation très analogue à celle obtenue avec le diméthoxyéthane, à ceci près que les deux

oxygènes liés au magnésium proviennent de 2 molécules différentes, au lieu d'appartenir à une seule.

Aucun fait expérimental ne permet de mettre en évidence l'existence d'un dimère trisolvaté proposé par VINK



Dans le cas étudié par VINK (EtMgBr, éthoxy-1 méthyl-2 butane), les valeurs de K_1 et K_2 étaient les suivantes :

$$K_1 = 6 \cdot 10^{-1} \text{ l. mole}^{-1} \quad K_2 = 10^{-2}$$

Or, on voit facilement que

$$K = K_1 \cdot K_2 \quad \text{donc} \quad K = 6 \cdot 10^{-3}.$$

Cette constante n'est pas du tout du même ordre de grandeur que celle que nous avons obtenue. Il n'est donc pas surprenant que les deux systèmes se présentent de façon fort différente.

Nous pensons que, dans notre cas, la valeur de K_2 est suffisamment élevée pour que le dimère trisolvaté soit pratiquement entièrement transformé en monomère. Le THF, beaucoup plus basique que le solvant de VINK, est nettement moins favorable à la formation d'espèces associées; d'autre part les liaisons par pont brome sont plus solides que celles par pont éthyle. Cette différence était déjà visible en ne considérant que les degrés d'association :

$i = 1,25$ pour une solution 0,03 N dans l'exemple étudié par VINK.

$i = 1$ pour une solution 2 N dans notre cas.

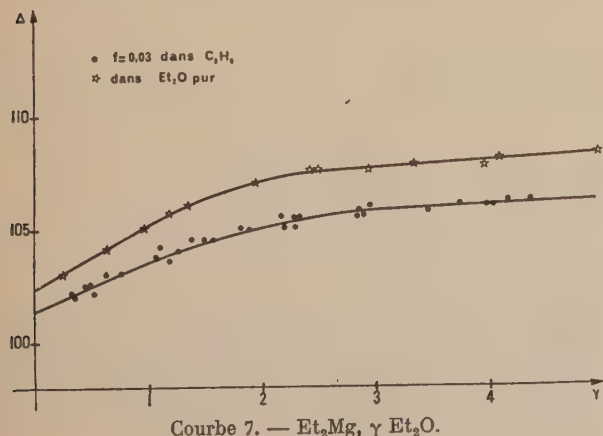
Éther éthylique (Et₂O).

L'étude de la solvation par ce solvant peu basique, s'est révélée assez difficile. Nous avons cependant tenu à aborder cet exemple puisque l'éther est le solvant le plus couramment utilisé dans la chimie des organomagnésiens.

Pour résumer les nombreux travaux déjà effectués à propos de ce solvant, on peut rappeler que l'association augmente avec la concentration, mais cette augmentation est beaucoup plus importante dans le cas des dérivés mixtes que dans celui des symétriques (6). D'autre part tous les solides étudiés par rayons X sont monomères et disolvatés (12, 13).

Variation du déplacement chimique en fonction de γ .

Les courbes 7 traduisent, en fonction de γ , les variations de déplacement chimique dans le benzène et dans l'éther



seul. Examinons d'abord la courbe obtenue en l'absence de solvant inerte. Contrairement à ce qui se passait dans le THF, on n'observe pas de cassure brusque. D'autre part la variation de Δ est faible : elle n'est que de 6 hertz quand γ passe de 1 à 6. La situation dans le benzène est d'ailleurs presque identique : variation régulière et faible de Δ .

Si nous n'avions étudié aucun système analogue au préalable, il serait très difficile d'interpréter ces résultats. Dans notre cas, il semble possible d'opérer par analogie avec ce qui a été obtenu dans le THF. Nous allons donc, à partir de la courbe 7 essayer de déterminer une constante correspondant à l'équilibre



Après raffinement par moindres carrés, les résultats sont les suivants :

$$\Delta_m = 108,4 \text{ Hertz} \quad K = 6,5 \text{ l. mole}^{-1} \quad R = 0,23 \text{ Hz}$$

mais les erreurs sur ces déterminations sont certainement plus grandes que dans le cas du THF, puisque les variations étudiées sont faibles.

La constante d'équilibre est inférieure à celle obtenue avec le THF ($K = 14$). C'est parfaitement normal : nous avons déjà remarqué que moins le solvant était basique, moins l'équilibre (2) était déplacé vers la forme monomère. Cette valeur relativement faible de la constante permet d'expliquer l'allure de la courbe dans Et_2O pur. Même en solution très concentrée, l'équilibre n'est pas entièrement déplacé vers la droite d'où l'absence de cassure.

La valeur de K reste quand même d'un tout autre ordre de grandeur que celle obtenue par VINK (10^{-3} , ci-dessus). Il est donc raisonnable de penser que le système $\text{Et}_2\text{Mg} - \text{Et}_2\text{O}$ se rapproche beaucoup plus du système $\text{Et}_2\text{Mg} - \text{THF}$ que de celui de VINK. Notre hypothèse de travail a donc de bonnes chances d'être exacte.

Conclusion.

Les résultats obtenus avec les 4 solvants étudiés sont bien compatibles entre eux et avec les données de la littérature. Dans tous les cas il existe un équilibre entre un dimère disolvaté et un monomère également disolvaté. Plus le solvant est basique, plus l'équilibre est déplacé vers la forme monomère, les liaisons en pont C — Mg étant alors facilement rompues.

On relie facilement ces résultats à ceux obtenus par étude des solides aux rayons X, en admettant que, selon le procédé de cristallisation utilisé, on puisse obtenir soit la forme monomère soit la forme dimère.

La méthode utilisée pour étudier la solvation est donc assez générale. Toutefois sa précision est limitée dans deux cas :

- quand la basicité du solvant est faible; la variation de déplacement chimique devient alors insuffisante;
- quand les limites de solubilité correspondent à une valeur de γ trop élevée, ce qui oblige à effectuer une extrapolation pour obtenir le déplacement chimique du dimère.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Réactifs.

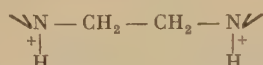
La plupart des réactifs ont déjà été utilisés dans les mémoires précédents (1). Le diméthoxyéthane et la tétraméthyléthylène-

diamine ont été distillés sous atmosphère inerte sur hydrure de lithium et d'aluminium.

Dans tous les cas, le diéthylmagnésium a été préparé dans un mélange éther-dioxane, puis évaporé à sec. Il a été ensuite redissout dans le ou les solvants choisis. Afin d'obtenir des solutions avec des valeurs de γ aussi faibles que possible, nous avons introduit des quantités d'agent solvant telles qu'il reste du solide non dissout.

Dosages.

Le dosage d'un magnésium solvato par la TMED se fait au potentiographe, muni d'une électrode de verre. Après hydrolyse, on ajoute un excès d'acide sulfurique N/10 (v_a) de façon à avoir un pH nettement acide (vérifié à l'hélianthine); puis on dose en retour par la soude N/10; le virage se fait en deux paliers: le premier (v_1) correspond à l'excès d'ions H^+ , le deuxième (v_2), à la première acidité du diacide



La deuxième acidité n'est pas détectable ainsi. A partir de ces valeurs il est aisé de déterminer les quantités d'amine et d'organomagnésien présentes:

$$[\text{amine}] = \frac{1}{10} \frac{v_2 - v_1}{p}$$

p poids de solution hydrolysée.

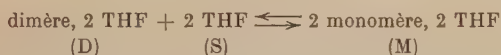
$$[\text{organomagnésien}] = \frac{1}{10} \frac{v - 2(v_2 - v_1)}{p}$$

Calcul des paramètres.

Tous les calculs ont été effectués sur IBM 1130 au centre de calcul de l'ENSJF. Les programmes nécessaires ont été écrits en Fortran IV.

— Cas du diméthoxyéthane: le principe du calcul a été exposé en même temps que les résultats expérimentaux.

— Cas du THF (ou de l'éther), en n'introduisant qu'un seul équilibre:



En posant toujours:

$$m = \frac{[M]}{c} \quad s = \frac{[S]}{c} \quad d = \frac{[D]}{c}$$

c concentration de l'organomagnésien.

on obtient le système d'équations:

$$\begin{cases} m + 2d = 1 \\ 2m + 2d + s = \gamma \\ \frac{m^2}{d \cdot s^2} = K \cdot c \\ \delta = m \cdot \delta_m \end{cases} \quad [4]$$

δ et δ_m déplacements chimiques du mélange et du monomère, en prenant comme origine celui du dimère.

Des trois premières équations, on déduit une équation du 3^e degré en m :

$$m^2 - 0,5 K \cdot c (1 - m) (\gamma - 1 - m)^2 = 0.$$

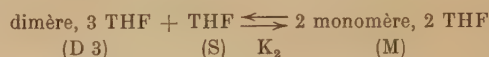
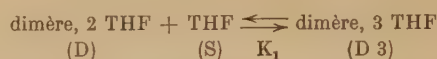
Par la méthode de Newton, on peut obtenir m une fois K connue. On en tire immédiatement une valeur calculée de

$$\delta = m \cdot \delta_m$$

n , nombre de moles de soluté s'obtient également facilement:

$$n/c = m + d + s$$

— Cas du THF (en admettant l'existence de 2 équilibres):



Avec les mêmes notations, le système d'équations devient:

$$\begin{cases} 2d + 2d_3 + m = 1 \\ 2d + 3d_3 + 2m + s = \gamma \\ \frac{m^2}{s \cdot d_3} = K_2 \frac{d_3}{s \cdot d} = K_1 \cdot c \\ \delta = m \cdot \delta_m + 2 \cdot d_3 \delta_{d_3} \end{cases} \quad [5]$$

$$d_3 = \frac{[D]}{c}$$

δ_{d_3} déplacement chimique de D 3.

Les 4 premières équations conduisent à une équation du 4^e degré en m qui peut être résolue par la méthode de Newton, si l'on attribue des valeurs à K_1 et K_2 . Comme plus haut, on calcule ensuite δ_c .

Raffinage par moindres carrés (14):

On cherche les valeurs des paramètres qui permettent à la courbe théorique de coïncider au mieux avec les points expérimentaux, c'est-à-dire les valeurs pour lesquelles

$$S^2 = \Sigma (\delta - \delta_c)^2$$

(somme étendue à tous les points expérimentaux) est minimum. δ représente le déplacement chimique mesuré, δ_c le déplacement chimique calculé.

Nous indiquerons le principe du calcul dans un cas assez simple, celui de la solvation par le THF, en ne considérant qu'un seul équilibre (équations 4).

On admet qu'une partie de la différence $\delta - \delta_c$ est due à des erreurs sur les valeurs de δ_m et K , en tenant compte de ces erreurs

$$\delta'_c = \frac{\partial \delta}{\partial K} \Delta K + \frac{\partial \delta}{\partial \delta_m} \Delta \delta_m + \delta_c$$

$\frac{\partial \delta}{\partial K}$, $\frac{\partial \delta}{\partial \delta_m}$ sont calculés pour chaque point expérimental à partir

des équations (4), ΔK et $\Delta \delta_m$ sont les erreurs sur K et δ_m , erreurs à déterminer. En faisant la somme étendue à tous les points expérimentaux:

$$S^2 = \Sigma \left(\frac{\partial \delta}{\partial K} \Delta K + \frac{\partial \delta}{\partial \delta_m} \Delta \delta_m + \delta_c - \delta \right)^2$$

Puisqu'on cherche les valeurs de K et δ_m pour lesquelles S est minimum, on doit avoir:

$$\frac{\partial S}{\partial \Delta K} = 0 \quad \frac{\partial S}{\partial \Delta \delta_m} = 0$$

$$\text{soit} \quad \frac{\partial S}{\partial \Delta K} = 2 \Sigma \frac{\partial \delta}{\partial K} \left(\frac{\partial \delta}{\partial K} \Delta K + \frac{\partial \delta}{\partial \delta_m} \Delta \delta_m + \delta_c - \delta \right) = 0$$

$$\frac{\partial S}{\partial \Delta \delta_m} = 2 \Sigma \frac{\partial \delta}{\partial \delta_m} \left(\frac{\partial \delta}{\partial K} \Delta K + \frac{\partial \delta}{\partial \delta_m} \Delta \delta_m + \delta_c - \delta \right) = 0$$

On obtient donc un système de 2 équations à 2 inconnues, permettant de calculer les corrections ΔK et $\Delta \delta_m$. Ces corrections effectuées sur les valeurs de K et de δ_m , on recommence le calcul de δ_c .

En général, au bout de quelques cycles, les corrections deviennent très faibles. Lorsque le nombre de paramètres est plus élevé, le problème se traite exactement de la même façon.

BIBLIOGRAPHIE.

- (1) J. DUCOM, *Bull. Soc. chim.* (mémoire précédent).
- (2) G. AGAMI, *Bull. Soc. chim.*, 1970, p. 1619.
- (3) G. E. COATES et J. A. HESLOP, *J. chem. Soc.*, 1966 (A), p. 26.
- (4) H. O. HOUSE, R. A. LATHAM et G. WHITESIDES, *J. org. Chem.*, 1967, **32**, 2481.
- (5) D. F. EVANS et M. S. KHAN, *J. chem. Soc. (A)*, 1967, p. 1648.
- (6) F. W. WALKER et E. C. ASHBY, *J. amer. chem. Soc.*, 1969, **91**, 3845.
- (7) F. SCHRODER et H. SPANDAU, *Naturwiss.*, 1966, **53**, 360.
- (8) M. VALLINO, *J. organometal. Chem.*, 1969, **20**, 1.
- (9) G. E. COATES et J. A. HESLOP, *J. chem. Soc. (A)*, 1968, p. 514.
- (10) P. VINK, *Thèse*, Amsterdam, 1969.
- (11) J. DUCOM, 4^e *Symposium de chimie organométallique*, Bristol, 1969.
- (12) G. STUCKY et R. E. RUNDLE, *J. amer. chem. Soc.*, 1964, **86**, 4825.
- (13) L. J. GUGGENBERGER et R. E. RUNDLE, *J. amer. chem. Soc.*, 1968, **90**, 5375.
- (14) A. G. WORTHING et J. GEFFNER, *Treatment of experimental Data*, J. Wiley, New York, 1960.

